

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810134

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池における固体/気体ヘテロ界面の反応機構解明と高機能化

研究課題名(英文) Improvement of solid oxide fuel cells based on reaction mechanism analysis in solid/gas phase interface

研究代表者

折笠 有基 (Orikasa, Yuki)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・助教

研究者番号：20589733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：大規模発電用の高効率発電デバイスとして注目されている固体酸化物形燃料電池は、空気極における過電圧が大きく、その向上が望まれている。そこで、空気極反応機構の解明とその性能向上を目的とした。空気極材料として、電子・イオン混合導電性材料に焦点をあて、放射光を用いたその場計測X線吸収(XAS)手法を確立し、欠陥化学、電気化学、固体化学的観点から、作動条件下における、電極深さ方向の電子構造変化を評価した。その結果に基づき、混合導電性酸化物電極上での酸素還元反応機構の本質的解明と、それに基づく構造設計指針を導くことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Reaction mechanism of solid oxide fuel cells is investigated by in situ X-ray absorption spectroscopy. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> (LSC) is considered a potential anode material since it confers the virtue of mixed ionic and electronic conductivity. Oxygen chemical potential can be evaluated by Co K-edge XAS measurement. We have developed in-situ depth resolved X-ray absorption spectroscopy (DR-XAS) as a novel technique to better clarify the surface reaction mechanism. The chemical shift measured under various polarizations is equal to that under equivalent oxygen partial pressures. The result suggests that the rate determining step of the electrode reaction on LSC electrode is the surface reaction.

研究分野：固体電気化学

キーワード：電気化学 燃料電池 ペロブスカイト型酸化物 X線吸収分光法 その場測定

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cells) は、800 程度の温度領域で作動する燃料電池であり、廃熱を有効利用したコージェネレーションシステムにより非常に高い利用効率を実現でき、主に分散電源としての実用化へ向けた実証試験が進められている。本格普及が実現すれば、化石燃料に頼らないエネルギー創生が加速され、低炭素化に大きく貢献できる。この本格普及へは、製造コストの削減、信頼性、長期安定性の向上が求められ、その解決手段として作動温度の低減が有効な手段であるが、空気極側での酸素還元反応の過電圧が大きく、システムの効率を低下させている。空気極における過電圧を劇的に低減させるためにはその根本原因を解明し、それを材料設計に応用することが求められる。

空気極材料には酸化物イオン/電子混合導電性を持つ材料、特に、希土類元素を A サイトに、3d 遷移金属を B サイトに持つ単純ペロブスカイト型酸化物 ( $ABO_3$ ) が最も広く研究されている。空気極における反応の場合、図 1 に示される通り、複雑な素過程から成り立つと考えられている。この素反応過程のうち、律速過程を把握しそれを促進することができれば、先に述べた空気極の過電圧を劇的に低減することが可能である。SOFC を代表とする高温電気化学系における反応機構の解析は、主として電気化学測定を介して行われてきた。そこでは、得られた電位と電流を電極反応に関与するエネルギーと速度に置き換えて素過程を解釈する間接的な手法にとどまり、反応機構に関わる統一的な見解は得られていなかった。これは、反応が高温、特殊雰囲気、通電といった一般的な分析が非常に困難な条件下で進行するため、作動時の電極における化学状態の直接計測を困難にしているためである。

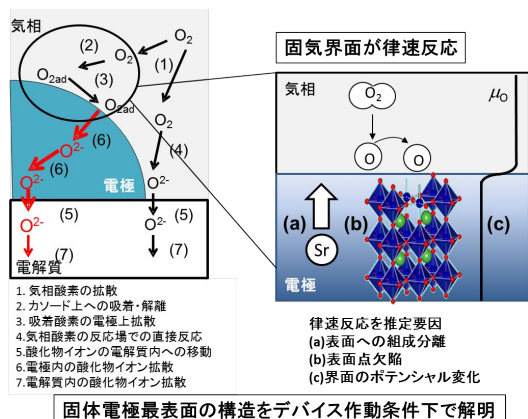


図 1 本研究で取り扱う SOFC 電極素反応過程の模式図 (左) および律速過程である固体 / 気体ヘテロ界面の拡大図 (右)

2. 研究の目的

これまでに反応過電圧が固体電極 / 気相ヘテロ界面にかかっていることが推定され

ている。つまり、SOFC の反応速度を向上させるには、固体電極・気相ヘテロ界面を構成する電極最表での反応機構を解明し、これを促進させる設面計指針を構築する必要がある。本研究では SOFC が作動する高温、特殊雰囲気、通電条件下において電極材料の化学状態を X 線吸収法 (XAS) により直接測定する、高温電気化学 in situ XAS 測定装置の開発に取り組んだ。これまで、国内外では電極最表面の化学状態解析には表面敏感な手法である X 線光電子分光法が適用されてきたが (E. Crumlin et al., Energy Environ. Sci., 5, 6081(2011)等) SOFC の作動条件下での解析が困難である点、バルク情報を観測することができないため、電極最表面の構造については未だブラックボックスであり、律速過程の根本原因が突き止められていない。そのため、その場 XAS 測定手法を発展させることで界面情報とバルク情報を分けてその場観察し、未解明な電極 / 気相ヘテロ相界面の構造を解明し、律速反応促進の指針を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では高温電気化学デバイスにおける固体・気体ヘテロ界面の反応支配因子を解明し、それを促進させる材料設計を行った。ヘテロ界面の観察のために、構造が正確に規定された、エピタキシャルな薄膜モデル界面をパルスレーザーデポジション (PLD) 法により作製した。実用的に使用されている希土類 3d 遷移金属単純ペロブスカイト酸化物  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  (LSC) を対象とした。放射光その場 X 線吸収分光により、電極表面構造をデバイス作動条件下で観察し、欠陥構造、電子構造、結晶構造について、同時に測定するバルク構造との相違点を明らかにした。得られた界面情報から、律速反応の原因となる因子を推定し、それを制御する表面被覆手法を検討した。考案した被覆手法について、同様に PLD 法により薄膜電極を作製した。電気化学測定により、その被覆効果を検討するとともに、界面構造をその場観測し、高性能固・気界面設計指針を確立した。

4. 研究成果

LSC の価数変化 (電気的中性条件から酸素空孔量・酸素化学ポテンシャルに対応する) が Co K-edge XANES で検出可能であることは過去の報告より示されている [1]。図 2 に LSC 薄膜の (a) OCV、(b) -240mV の条件における Co K-edge の XANES スペクトルを示す。それぞれの吸収端は基底状態から 4p 軌道への遷移に対応する吸収に対応しており、これより低エネルギー側にある小さな吸収端はブリエッジと呼ばれ、酸素 2p と金属の 3d 軌道が混成することにより生じるものである。それぞれの図の ch No. は値が大きいほど、電解質界面の情報を、値が小さいほど、電極表

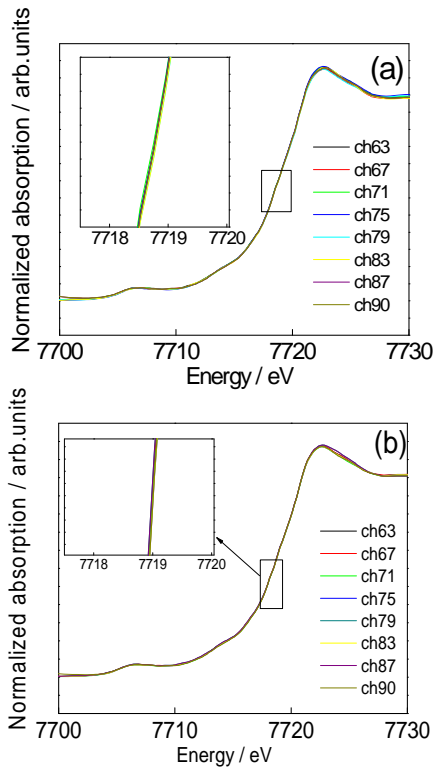


図2 LSC 薄膜の(a) OCV、(b)-240mV の条件における Co K-edge XANES スペクトル

面の情報を示している。これらのスペクトルから、OCV、印加電圧条件においても、それぞれの ch No.における変化はみられない、つまり電極表面から電解質界面への深さ方向における Co 電子構造が変化していないことを示している。また、図3に OCV、-80mV、-160mV、-240mV それぞれの印加電圧における、電極表面から電解質界面への吸収端のエネルギー変化を示す。この結果からも、電極表面から電解質界面にかけてそれぞれの印加電圧における、吸収端のエネルギーの変化は見られなかった。また、印加電圧の減少に伴って、吸収端のエネルギーも減少している。

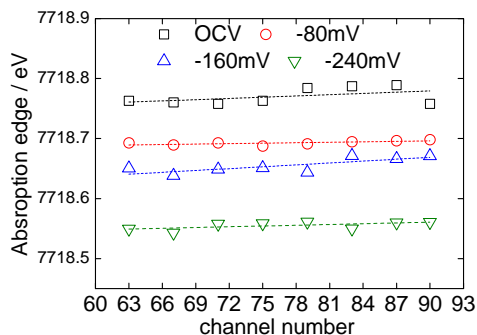


図3 OCV、-80mV、-160mV、-240mV における深さ方向の XANES スペクトル吸収端エネルギー変化

K-edge XANES の吸収端のシフトは一般に

は価数変化に起因する化学シフトとして議論されている。電気的中性条件にしたがい酸素空孔量は Co の形式価数と一対一に対応するので、Co の形式価数を評価することにより、電極中の酸素ポテンシャルを評価可能である。

すなわち、吸収端位置のシフトは酸素ポテンシャルに対応している。電極中の実効的な酸素ポテンシャル  $p(O_2)_{\text{eff}}$  には次式によって表される。

$$p(O_2)_{\text{eff}} = \exp\left\{\frac{2\mu_{O,\text{eff}}}{RT}\right\} = p(O_2) \exp\left\{\frac{4F\eta}{RT}\right\} \quad (1)$$

$R$  は気体定数、 $\eta$  は印加電圧から  $Y_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  による IR 損、 $iR_{bl}$  を差し引いた過電圧をそれぞれ表す。電極過電圧により実効的な酸素ポテンシャルが変化する。図5に酸素ポテンシャルを電極深さ方向にプロファイルした模式図を示す。開回路状態では電極内部には酸素ポテンシャル勾配は生じないため、空気/電極/電解質の酸素ポテンシャルは酸素分圧  $p(O_2)_{\text{gas}}$  に依存する。電極に過電圧がかかっているときは、電極内に酸素ポテンシャル勾配が発生する。この酸素ポテンシャル勾配は反応の律速過程に応じて空気/電極または電極/電解質界面および電極内部で変化すると考えられる。今回の結果では図4に示すように、印加電圧に応じて吸収端のエネルギーが変化しており、さらに電極内部での吸収端エネルギーの変化がみられない、つまり、酸素ポテンシャルの変化が見られないことがわかる。つまり、これは電極過電圧による酸素ポテンシャル変化が空気/電極の界面で急激に生じていることを示しており、LSC における電極反応の律速過程が表面反応であることを示している。

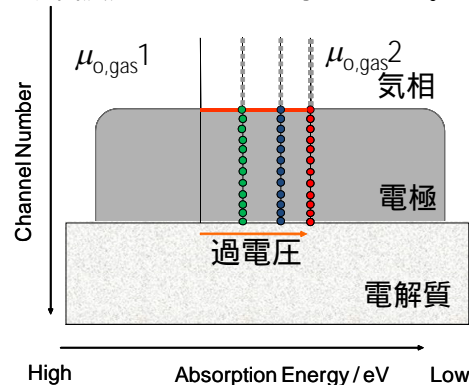


図4 酸素ポテンシャルを電極深さ方向に示した模式図

律速となる表面反応を詳細に解析するために、表面敏感な評価が可能、その場合全反射 XAS、蛍光 X 線分析 (XRF) 手法を適用した。これにより、電極最表面とバルクには、電子状態、組成分布に大きな違いがあること

がわかった。具体的には電極最表面の領域で Co が極端に還元され、Sr が enrich されていることが明らかとなった。以上のことより LSC 電極反応中において表面では Sr リッチなペロブスカイト相が生成していることが示され、これが界面のポテンシャルギャップの一因であると考えられる。この知見を基に、層状ペロブスカイト構造をもつ Ruddlesden-Popper ( $(La_{0.5}Sr_{0.5})_2CoO_{4+\delta}$ ) を LSC113 電極に積層させることで電極活性を向上させ、Sr リッチになる現象を抑制することに成功した。

本研究の成果は以下の二点に集約される。

1. 高温電気化学系におけるその場測定手法を確立し、固相・気相界面の直接観測を可能にしたこと。

2. 界面情報をもとに、電極表面被覆により、高性能電極作製指針を構築したこと。

いずれも高温電気化学系の研究にとって重要な基礎的な知見を与えたものであり、今後の更なる研究の進展が見込まれる。

[1] Y. Orikasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi and Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16433.

#### 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、査読有り)

1. T. Ina, Y. Orikasa, T. Masese, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, H. Tanida, T. Uruga, Y. Uchimoto, "Relationship between Local Structure and Oxide Ionic Diffusion of  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  with  $K_2NiF_4$  Structure", *Electrochemistry*, **82**, 875-879 (2014).  
doi.org/10.5796/electrochemistry.82.875
2. Y. Orikasa, T. Ina, K. Yamamoto, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, T. Kawada, H. Tanida, T. Uruga, Y. Uchimoto, "Direct Observation of Rate Determining Step for  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  SOFC Cathode Reaction by operando Electrochemical XAS", *Electrochemistry*, **82**, 897-900 (2014).  
doi.org/10.5796/electrochemistry.82.897
3. Y. Orikasa, E.J. Crumlin, S. Sako, K. Amezawa, T. Uruga, M.D. Biegalski, H.M. Christen, Y. Uchimoto, Y. Shao-Horn, "Surface Strontium Segregation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes Proved by In Situ Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy", *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, F23-F26 (2014).  
DOI: 10.1149/2.006404eel

[学会発表](計 8 件)

1. "SOFC 空気極(La, Sr)CoO<sub>3</sub> における固気界面構造解析", \*春木達郎, 酒向慎之介,

折笠有基, 内本喜晴, 第 55 回電池討論会, 京都国際会館(京都)2014 年 11 月 19 日~21 日

2. 水蒸気電極の電極反応機構解明\* 春木達郎, 酒向慎之介, 折笠有基, 内本喜晴, 第 38 回電解技術討論会 埼玉大学(埼玉)2014 年 11 月 13 日~14 日
3. "In Operando Observation of (La, Sr)CoO<sub>3</sub> Perovskite Oxide Solid/Gas Interface by X-ray Absorption Spectroscopy", \*Tatsuro Haruki, Shinnosuke Sako, Toshiaki Ina, Kiyofumi Nitta, Yuki Orikasa, Yoshiharu Uchimoto, 226th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico, October 5-9, 2014
4. "その場測定を用いた(La,Sr)CoO<sub>3</sub> ペロブスカイト酸化物の固気界面構造解析" 酒向慎之介, \*春木達郎, 伊奈稔哲, 新田清文, 折笠有基, 湊丈俊, 内本喜晴, 電気化学会第 81 回大会 関西大学(大阪)2014 年 3 月 29 日~31 日
5. "Surface Segregation of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-d</sub> Studied by In Situ Total-reflection X-ray Absorption Spectroscopy", \*Shinnosuke Sako, Yuki Orikasa, Ethan J. Crumlin, Yang Shao-Horn, Taketoshi Minato, Koji Amezawa, Yoshiharu Uchimoto, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Osaka Japan, November 24-27, 2013
6. "高温水蒸気電解空気極における反応律速過程と電極表面構造", \*酒向慎之介, 折笠有基, 湊丈俊, 内本喜晴, 第 37 回電解技術討論会 大阪府立大学(大阪)2013 年 11 月 14 日~15 日
7. "Study on Surface Segregation of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-d</sub> by in situ Total-Reflection X-Ray Absorption", \*Shinnosuke Sako, Yuki Orikasa, Ethan J. Crumlin, Yang Shao-Horn, Koji Amezawa, Yoshiharu Uchimoto, 224th ECS Meeting San Francisco, U.S.A., October 27-November 1, 2013
8. "Surface Segregation of (La, Sr) CoO<sub>3</sub> Studied by in situ Depth-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy", \*Shinnosuke Sako, Yuki Orikasa, Ethan J. Crumlin, Yang Shao-Horn, Koji Amezawa, Tomoya Uruga, Yoshiharu Uchimoto, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, June 2-7, 2013

[図書](計 0 件)

[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

折笠 有基 ( Yuki ORIKASA )

京都大学大学院人間・環境学研究科

助教

研究者番号 : 20589733