

Impact of Microstructure on Oxygen Surface Exchange and Bulk Transport in Mixed Conductors for Solid Oxide Cells

陳, 婷

<https://hdl.handle.net/2324/1959128>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : CHEN TING

論 文 名 : Impact of Microstructure on Oxygen Surface Exchange and Bulk Transport in Mixed Conductors for Solid Oxide Cells
(固体酸化物セル混合導電体の酸素表面交換反応および内部導電特性への微細構造の影響)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

可逆固体酸化物セル (Reversible Solid Oxide Cells, 以下 R-SOCs と略) は、燃料電池モードでは発電、その逆作動である水蒸気電解モードでは水素を製造できる、クリーンで高効率なエネルギーデバイスである。しかし、これらのエネルギー変換プロセスにおいては、電極表面における酸素ガス/酸素イオンの交換反応速度や、セルの中核材料である電解質の内部における酸素イオンの移動速度が、可逆セルの変換効率を律速・制限する。そこで本研究では、これらの特性に対する、電極の微細構造 (焼結体の酸化物粒子の粒径や結晶化度など) の影響などを明らかにすることを目的としている。

本博士論文は、以下の主に 4 つのトピックスで構成されている。具体的には、① $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35) 薄膜の微細構造が酸素ガス/酸素イオン表面交換反応速度に与える影響の光透過緩和測定によるその場 (in-situ) 評価、②様々な酸化物混合導電体 (Perovskite 構造の $\text{SrTi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STC35), Ruddlesden-Popper 構造の $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{4+\delta}$ (PR-STF35), Fluorite 構造の $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (PCO10)) の結晶化の進行に伴う酸素ガス/酸素イオン表面交換反応速度変化の評価、③アモルファス (非晶質) STF35 薄膜の結晶化度の違いが酸素ガス/酸素イオン表面交換反応速度へ与える影響の詳細な評価、④ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM9191) の粒界の電子/イオン伝導度を制御した材料の作製から構成されている。

第 1 章では、燃料電池の概説、つまり動作原理から構造、材料に求められる特性、応用、開発の歴史および近年の開発動向について報告している。R-SOCs 用材料の技術課題解決に向けて必要な取組に関しても、第 1 章で示した。

第 2 章では、各種結晶構造を有する酸化物についての基礎や背景、酸素の表面交換反応特性の測定評価方法、表面交換反応を制御する因子とメカニズム、およびそれらの測定に適した薄膜構造の利点について述べている。また、電解質の伝導性や微細構造の影響についても示している。

第 3 章では、本論文で用いる実験手法について具体的に説明している。

第 4 章では、in-situ 光透過緩和分析 (OTR 法) によって非接触かつ連続的に、STF35 薄膜の酸素ガス/酸素イオン表面交換反応速度係数 (k_{chem}) を定量評価した。この実験により、アモルファス構造

の STF35 薄膜は十分な表面交換反応活性を示さないが、結晶化度を高めた薄膜は表面交換反応活性 (k_{chem} 値) が高いことが分かった。高温で薄膜を成長させた場合、結晶粒界の存在や結晶の配向性はどちらも表面交換反応速度に明確な影響を与えなかった。また、結晶化度を高めることで Sr の分離・偏析が進むため、600°C 付近の中温域での製膜によって高い k_{chem} 値を有する材料が得られることがわかった。

第 5 章では、STC35 と PR-STF35 では初めての OTR 法による k_{chem} 値の測定を行った。異なる結晶構造(Fluorite 相, Perovskite 相, Ruddlesden-Popper 相)を有する薄膜電極の表面交換反応速度への結晶化度の影響を調べ、in-situ 分析による STF35 での結果 (第 4 章) と比較した。Perovskite 構造を有する STC35 と Ruddlesden-Popper 構造を有する PR-STF35 は、Perovskite 構造を有する STF35 と同様、熱処理中の結晶化の進行により k_{chem} 値が向上した。しかし、Fluorite 構造を有する $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ では、25°C での製膜時に既に結晶化した状態であるため、熱処理による効果は現れなかった。

第 6 章では、アモルファス構造の STF35 を、異なる熱処理温度およびその保持時間で熱処理して、多様な表面性状、微細構造、結晶相、表面組成 (Sr 偏析の有無) を有する試料での測定結果を示した。実験サンプルは OTR 法と XPS 法により分析を行い、STF35 薄膜の結晶化温度 545°C~550°C における表面交換反応速度への微細構造や結晶化度、表面組成の影響を詳細に調べた。中温域 (550~600°C 程度) での熱処理温度で最も高い k_{chem} 値が得られた。 k_{chem} 値の低下が、結晶粒径や表面粗さ、Fe/Ti 比と相関していることがはじめて明らかになった。本研究において、表面での過剰 Sr の存在と k_{chem} 値の低下の間の相関関係は単調ではなかった。これは、低温でアモルファス状に生成された後に結晶化させた薄膜と、高温で成長させた高結晶化度の薄膜の間の違いにも由来すると考えられた。

第 7 章では、可逆セルに欠かせない部材である電解質の導電性も調べた。具体的には、環境制御スパークプラズマ焼結 (FAST/SPS) および常圧で行われる従来の焼結法を用いて、様々な結晶粒径を有する Perovskite 構造の $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ (LSGM9191) のペレットを準備し、混合導電性の制御を試みた。粒界および焼結体全体でのイオン伝導及び電子伝導を評価するため、LSGM ペレットの結晶粒内部および粒界の伝導性を温度と酸素分圧を変化させながらインピーダンス測定により分析した。その結果、LSGM9191 の混合導電性を様々な因子 (粒径、ドーピング量、粒界の性状、および作製プロセス) を変化させることで制御できることが明らかになった。

これらの研究より、400°C 以下で作製した低結晶化度の酸素極薄膜を結晶化温度付近で熱処理することでストロンチウムの分離・偏析を抑える電極材料作製法を含めた、可逆セルの高性能化につながる成果が得られた。