法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-15

オキシアパタイト型ランタシリケート型固体 電解質/LaCo03の空気極特性評価

三原, 俊哉 / MIHARA, Shunya

(出版者 / Publisher)法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要.理工学・工 学研究科編

(巻 / Volume)
55
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2014-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00010450

オキシアパタイト型ランタンシリケート型固体電解質 /LaCoO3の空気極特性評価

CATHODE PROPERTY OF THE INTERFACE BETWEEN OXYAPATITE-TYPE SOLID ELECTROLYTE LANTHANUM SILICATE AND LANTHANUM COBALTITE ELECTRODE

三原 俊哉 Shunya MIHARA 指導教員 明石 孝也

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

Chemical reactivity and cathode properties of LaCoO₃ were investigated at the interface between lanthanum silicate oxyapatite and the LaCoO₃. The LaCoO₃ was found to be a good candidate for the cathode of lanthanum silicate oxyapatite solid electrolyte because no chemical reaction occurred among them by the heating at 1273 K for 60 h in air. Based on electrochemical measurements, magnitude of the overpotential between LaCoO₃ and lanthanum silicate oxyapatite interface was confirmed to be lower than the overpotential at the YSZ/LaCoO₃ interface at the same current condition.

Key Words : SOFC, LaCoO₃, lanthanum silicate oxyapatite, cathode, chemical reactivity, overpotential

1. 緒言

LaCoO₃(LCO)は高導電率、触媒活性が高いことから固体酸化物型燃料電池(SOFC)の空気極材料として有望な材料である[1]。しかし、LCOは一般的な固体電解質である イットリア安定化ジルコニア(YSZ)と反応性が高く絶縁 層である La₂Zr₂O₇を界面に生成するため、YSZ では利用 できない[2]。従って、YSZ 以外の固体電解質を用いれば LaCoO₃の優れた特性を利用できる可能性がある。我々は 中低温域(973-1073K)で高い酸素イオン導電性を示すこ とから注目されているオキシアパタイト型ランタンシリ ケート固体電解質 La_{9.5}(SiO₄)₆O_{2.25} (LSO) [3]に注目した。 しかし、LCO / LSO の空気極特性に関する研究は報告さ れていない。本研究では、LSO /LCO の空気極特性評価を 目的とし、LSO / LCO の反応性、LCO 電極抵抗、過電圧 の解析を行った。

2. 実験方法

(1) 反応性評価

La(NO₃)₃水溶液とCo(NO₃)₃水溶液を一つのビーカー内 に入れ、ランタンとコバルトの合計当モル量のクエン酸 を溶解させ混合溶液を得た。混合溶液を加熱攪拌、熱分 解させ前駆体粉末を得た。前駆体粉末を 973 K 3 h で熱処 理し、LCO 煆焼粉末を得た。

La(NO₃)₃水溶液をビーカーに入れ、その中にランタン の当モル量のクエン酸を溶解させた。そして、この溶液 の中に SiO₂粉末を分散させ混合溶液を得た。混合溶液を 加熱攪拌、熱分解させ前駆体粉末を得た。前駆体粉末を 1173 K 3 h で熱処理し、LSO 煆焼粉末を得た。LSO 煆焼 粉末を 1773 K 6 h で焼成し LSO 焼結体を作製した。LSO 焼結体をメノウ乳鉢で粉砕して LSO 粉末を得た。

作製した LCO 煆焼粉末と LSO 粉末を重量比 1:1 で混 合させ混合粉末を作製した。比較として YSZ 粉末(東ソ ー製、TZ-8Y)も同様に LCO と混合させ、混合粉末を作 製した。それぞれの混合粉末を 1273 K 60 h で熱処理を行 った。混合粉末と熱処理後の混合粉末を粉末 X 線回折 (XRD)分析で反応相生成を同定した。

(2) LCO 電極抵抗、過電圧の評価

LCO 煆焼粉末とエタノール、Φ0.8 mm ZrO₂ボールを容 器内に入れ 1000 rpm 2 h 遊星ボールミルを用い粉砕した。 粉砕後、LCO 粉末の凝集を抑制するため、LCO に対し1 wt % のポリエチレンイミン(PEI)を加え LCO スラリーを 調整した。LSO 焼結体と比較のために作製した YSZ 焼結 体(YSZ 粉末 1773 K6h)の両面を研磨した。研磨した 一表面に作用極として LCO スラリー、反対側に対極とし て白金ペーストを塗布し 1273 K5h で焼き付けを行った。 その後、側面に参照極として白金ワイヤーを巻き付け、 セルを作製した。

電気化学測定には3端子法を用いた。電解質抵抗と電 極抵抗の分離には電気化学インピーダンス法を用いた。 また、過電圧はサイクリックボルタモメトリー法と電気 化学インピーダンス法から得られた値を組み合わせて定 量的に評価した。測定は1173~773 Kの間で行った。

3. 実験結果

(1) 反応性評価

図.1 にそれぞれの混合粉末と熱処理後の混合粉末の XRD パターンを示す。YSZ/LCO の場合、熱処理後は LCO と YSZ が反応した結果、La₂Zr₂O₇ と Co₃O₄が生成してい る。しかし、LSO/LCO の場合は熱処理前と熱処理後で XRD パターンはほとんど変化しなかった。従って、LSO と LCO は 1273 K 以下では 2 相共存し、LSO/LCO 界面で は反応生成相を生成しないと考えられる。



図.1 LSO/LCO, YSZ/LCO の熱処理前後の XRD パターン

(2) 空気極特性評価

図.2 に各セルの 1073 K において、スペクトルの経時変 化がなくなった後の開回路状態におけるインピーダンス スペクトルを示す。バルク抵抗は YSZ よりも LSO のバル ク抵抗は高いが、LCO の電極抵抗は LSO/LCO の場合で 低下することがわかった。



図.2 インピーダンススペクトルの比較

図.3に1073 Kにおけるサイクリックボルタンメトリー を示す。しかし、このデータは過電圧と電解質損失を含 んでいる。従って、サイクリックボルタモメトリーから 得た端子間電圧と電流の関係とインピーダンススペクト ルから得たバルク抵抗値を式(1)に代入し、過電圧と電流 の関係に変換した。

$$E_{\rm w-r} - E_{op} = i(0^{2-})R_b + \eta \tag{1}$$

 E_{w-r} 作用極一参照極間の端子間電圧、 E_{op} は開回路状態の 端子間電圧、 $i(O^2)$ は酸素イオン電流、 R_b はバルク抵抗、 η は過電圧である[4]。図.4 にサイクリックボルタモメト リーを過電圧と電流の関係に変換したグラフを示す。 LSO/LCO 場合、等電流条件で YSZ/LCO よりも過電圧を 低下させることができることがわかった。これは、 LSO/LCO 界面に絶縁相が生成されていないためだと考え られる。



図.4 過電圧と電流の関係

4. 結言

LSO/LCO 混合粉末は 1073 K 以下の温度条件では LSO と LCO は安定して存在することがわかった。LSO/LCO セルは等電流条件で過電圧を低下させることができた。 従って、LCO は LSO の空気極材料として有効である。

参考文献

 [1] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O.Yamamoto, J. Electrocem. Soc. 134 (1987), 11, 2656-2661
 [2] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Nosa, Solid States Ion. 22 (1987) 241-246

3) [3] S.Nakayama, M.Sakamoto, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1413-1418

4) [4] K.Kobayashi, Y.Sakka, Solid State Ion. 232 (2013) 49-57