

オキシアパタイト型ランタシリケート型固体 電解質/LaCoO₃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apatite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

法政大学大学院理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apatite型ランタンシリケート型固体電解質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煨焼粉末を得た。

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煨焼粉末を得た。LSO煨焼粉末を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煨焼粉末と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煨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 K 6 h)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 K 5 h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ることで定量的に評価した。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、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と Co_3O_4 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。

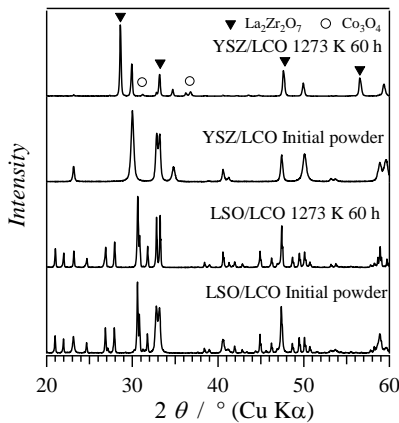


図.1 LSO/LCO, YSZ/LCO の熱処理前後の XRD パターン

(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。

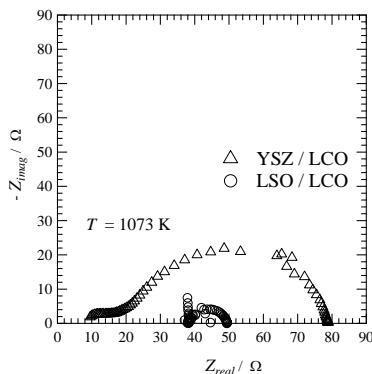


図.2 インピーダンススペクトルの比較

図.3 に 1073 K におけるサイクリックボルタモメトリーを示す。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。

$$E_{w-r} - E_{op} = i(\text{O}^{2-})R_b + \eta \quad (1)$$

E_{w-r} 作用極-参照極間の端子間電圧、 E_{op} は開回路状態の端子間電圧、 $i(\text{O}^{2-})$ 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。

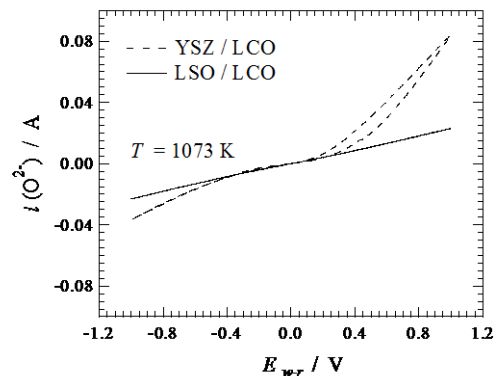


図.3 サイクリックボルタモメトリー

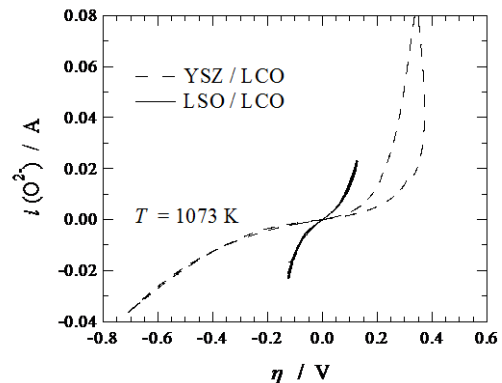


図.4 過電圧と電流の関係

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) [1] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 134 (1987), 11, 2656-2661
- 2) [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