

Ce_{0.2} / La_{0.7} Sr_{0.3} MnO₃ヘテロ凝集体 からの多孔質電極の作製とYSZ電解質/電極界 面抵抗に及ぼす熱処理の影響

染谷, 直登 / SOMEYA, Naoto

(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)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013661>

CeO₂/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ ヘテロ凝集体からの多孔質電極の作製と YSZ 電解質/電極界面抵抗に及ぼす熱処理の影響

FABRICATION OF POROUS ELECTRODE FROM THE CeO₂/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ AND THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE YSZ ELECTROLYTE / ELECTRODE INTERFACE RESISTANCE

染谷直登

Naoto SOMEYA

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Submicron La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM) particles were prepared by a polymerized complex method. Nano-CeO₂ particles and the LSM particles with a dispersant were mixed in water at controlled pH by a planetary centrifugal mixer. In the slurry thus obtained included hetero aggregates of nano-CeO₂ particles and LSM particle. The CeO₂-LSM porous electrode was formed on yttria-stabilized zirconia electrolyte from the slurry. The interface resistance between the electrode and the electrolyte was measured by 3-probe AC impedance spectroscopy and was 348 Ωcm² at 750 °C. Increase in the interfacial resistance of hetero aggregates electrode due to the heat treatment was retarded by using the CeO₂-LSM porous electrode.

Key Words : SOFC, La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}, CeO₂, hetero aggregate, cathode, interface resistance

1. 諸言

La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}(LSM)は高い混合伝導性を有し、固体酸化燃料電池(SOFC)のカソード材料として利用される[1]。しかし、高温で運転を行う際にカソード材料の LSM が電解質材料のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)との間に不純物相を形成すること[2]や LSM 粒子が粒成長を起し、反応に関わる三相界面が減少すること[3]によって、電極性能が劣化する。この LSM の粒成長の抑制をするために、ナノ CeO₂粒子を LSM 粒子に分散させることは有効な手段の一つである。そこで、本研究ではナノ CeO₂粒子とサブミクロン LSM 粒子のヘテロ凝集を含むスラリーを作製し、このスラリーから多孔質電極を固体電解質上に形成させ、この電極特性に及ぼす熱処理の影響を評価することを目的とする。

2. 実験方法

(1)サブミクロン LSM の作製と評価

La(NO₃)₃・6H₂O と Mn(NO₃)₂・6H₂O と Sr(NO₃)₂ とクエン酸とエチレングリコールを蒸留水に溶解させ、100 °C で加熱攪拌シゲルを生成させた。その後 400 °C、1 h 加熱分解し、前駆体粉末を作製した。その後 800 °C、2 h で暇焼を行い煨焼粉末とした(錯体重合法)。得られた前駆体粉末および煨焼粉末の評価は X 線回折(XRD)により行った。

続いて LSM の粒径をサブミクロンサイズにするために次のことを行った。まず、作製した LSM 粉末を一軸加圧によってペレット状に成形し、1400 °C、5 h の焼結を行った。焼結したペレットを 10 分間乳棒・乳鉢で粉碎した後、蒸留水と 2 mmφ ジルコニアボールと共に YTZ(イットリア部分安定化ジルコニア)容器に入れ、100 rpm で 1-3 h 遊星ボールミル粉碎を行った。その後、スラリーを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行った。

(2) LSM-CeO₂ヘテロ凝集体の作製と評価

高温焼成により粒径を調整した LSM 粉末にポリエチレンイミン(PEI)を添加したスラリーと市販ナノ CeO₂粒子を蒸留水に分散させたスラリーを別々に作製し、ゼータ電位を測定した後、pH 調整および脱泡攪拌後にスラリー同士を混合させヘテロ凝集体を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察を行った。その際、LSM と CeO₂ の物質量比が 2:1, 4:1, 8:1 となるようにした。

(3)界面抵抗評価

イットリア安定化ジルコニア(YSZ)粉末にポリビニルアルコール水溶液(PVAaq 5 wt%)を加え乳棒・乳鉢で混合し、1500 °C、3 h 焼結させ YSZ 電解質基盤を作製した。その後、YSZ 基板を鏡面研磨し、対極として Pt ペーストと Pt 線を 1000 °C、1 h で焼き付けた後、もう片面に作用極としてサブミクロン LSM スラリーまたは

LSM-CeO₂ スラリーを塗布し 800 °C, 1 h で焼き付けた。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。そして、三端子法を用いて YSZ との界面抵抗の測定をした。なお、測定条件は 600 °C~750 °C の間で行い、処理を 800 °C, 50 h と 800 °C, 100 h 行った後の界面抵抗値も測定した。

3. 実験結果

Fig. 1 に錯体重合法で作製した LSM 粉末とペレット焼結後湿式ボールミルで粉碎した LSM 粒子の SEM 像を示す。SEM 像から錯体重合穂から得られる粉末はナノサイズであるとわかり、ボールミル混合を行うと LSM の粒子が目標値である 1 μm 前後になっているのが確認された。

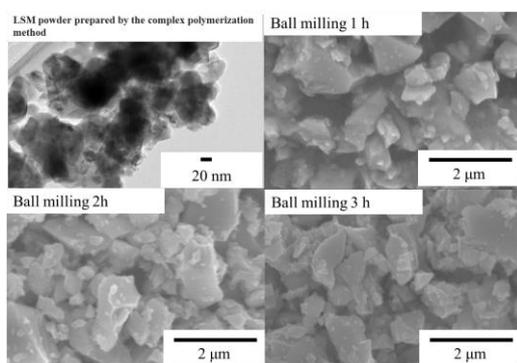


Fig. 1 SEM image of LSM particles prepared by a polymerized complex method and after ball milling.

Fig. 2 に LSM スラリー(PEI 添加)とナノ CeO₂ スラリーのゼータ電位を示す。LSM スラリーと CeO₂ スラリーの等電点はそれぞれ pH 10.5 付近と pH 7.5 付近であり、pH 9 付近においてスラリーの分散性が良いとされる ±40 mV に近い値を示した。また、その時に二つの電位差が大きく開いているため LSM とナノ CeO₂ 粒子はヘテロ凝集を起こす可能が示唆された。

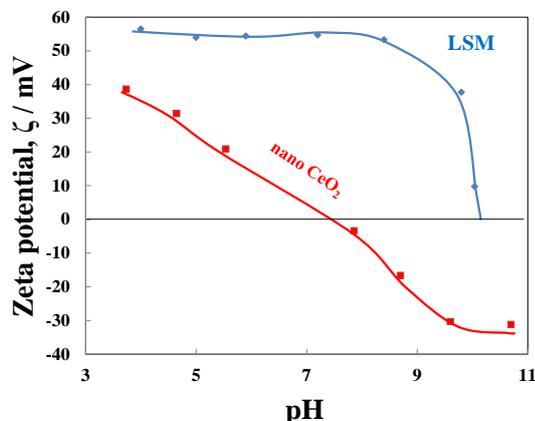


Fig. 2 Zeta potential of LSM slurry and nano CeO₂ slurry .

Fig. 3 に LSM-CeO₂ ヘテロ凝集体の TEM 像を示す。LSM と CeO₂ のモル比を変化させても、LSM 粒子にナノ CeO₂ 粒子が多数付着していることが確認された。このことから

pH 操作および脱泡攪拌によりヘテロ凝集を進行させることが分かった。

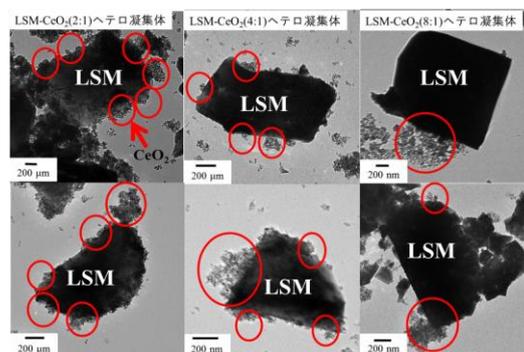


Fig. 3 TEM image of LSM-CeO₂ hetero aggregation particles .

Fig. 4 にサブミクロン LSM と LSM-CeO₂(4:1)ヘテロ凝集体のインピーダンススペクトルを示す。LSM 単体のみでは界面抵抗値の値が熱処理を加えることによって著しく上昇しているが、ヘテロ凝集体においては熱処理後の界面抵抗の上昇が抑制されていることが確認された。

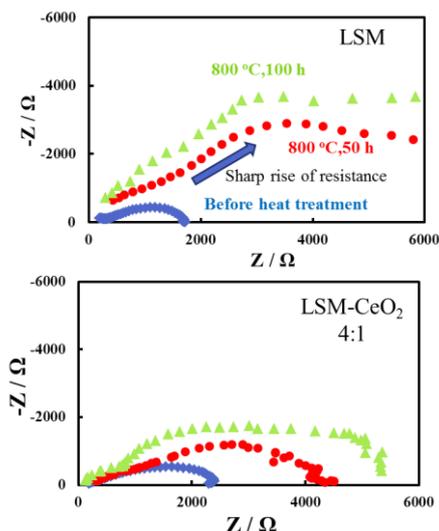


Fig. 4 Impedance spectra of LSM particles and LSM-CeO₂ hetero aggregation particles at 700 °C.

4. 結言

分散剤 PEI を添加した LSM スラリーと CeO₂ スラリーを作製し、これらのスラリーを混合させて、pH 操作および脱泡攪拌により LSM-CeO₂ のヘテロ凝集体を作製した。また、得られたヘテロ凝集体電極は、単体の LSM 電極より熱処理による界面抵抗の上昇が抑制された。

5. 参考文献

- [1] S. P. Jiang, : J. Power Sources, 124, 390-402 (2003) .
- [2] K. Wiik et al, : J. Am. Ceram, 82(3), 721-728 (1999) .
- [3] S. P. Jiang and W. Wang, : Solid State Ionics, 176, 1185-1191 (2005) .