

# ペロブスカイト型マンガン酸化物空気極材料の アクセプター Ti 混合による Ag 固溶量と SOFC 特性

## Ag Solubility and SOFC Performance of Perovskite-Type Manganese Oxide Air Electrode Materials Modified by Acceptor Ti Doping

満塩 晃之将\*<sup>1</sup>、酒井 孝明\*<sup>2</sup>、菅野 智士\*<sup>1</sup>、藤代 史\*<sup>3</sup>、大石 昌嗣\*<sup>1,4</sup>

Konosuke Mitsushio\*<sup>1</sup>, Takaaki Sakai\*<sup>2</sup>, Satoshi Sugano\*<sup>1</sup>, Fumito Fujishiro\*<sup>3</sup>, Masatsugu Oishi\*<sup>1,4</sup>

\*<sup>1</sup>徳島大学大学院 創成科学研究科

Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University

\*<sup>2</sup>産業技術総合研究所 省エネルギー技術研究部門

Research Institute of Energy Efficient Technologies, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

\*<sup>3</sup>高知大学 理工学部

Faculty of Science and Technology, Kochi University

\*<sup>4</sup>問合わせ責任者

Corresponding author : ooishi.masatsugu@tokushima-u.ac.jp

**概要** : 固体酸化物燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) の空気極には優れた触媒活性だけではなく高温作動環境での化学的安定性が求められる。従来の SOFC 空気極材料としては  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) や  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) など Co 系ペロブスカイト酸化物が広く用いられているが、これらの材料は高い触媒活性を示すものの、電解質であるイットリア安定化ジルコニア (yttria stabilized zirconia, YSZ) との反応による高抵抗相 ( $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ) の生成による抵抗増大の課題はいまだに解決されていない。これまでに本研究グループは YSZ 電解質に対して化学的安定性の高い Mn 系ペロブスカイト酸化物に着目し、 $\text{LaMnO}_3$  に Ag をアクセプター元素として導入した  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  が YSZ との化学的安定性が高く、かつ、中低温領域において高い空気極特性を示すことを報告した。更なる性能向上を目指して、B サイトにドナー元素として  $\text{Ti}^{4+}$  を導入することで、A サイトへの Ag ドープ量の増加について検討した。その結果、Ti の混合量を増加させることで、Ag の固溶量が増大することが明らかとなった。さらに、SOFC 空気極として安定した発電特性が得られ、Ti 混合によって Ag の析出が抑制されることも確認された。これらの結果は、 $\text{LaMnO}_3$  の B サイトへの Ti 混合が、A サイトにおける Ag 固溶量の制御に有効であることを示している。

**Abstract** : In solid oxide fuel cells (SOFCs), cathode materials require not only high catalytic activity but also sufficient chemical stability under high-temperature operating conditions. Conventional SOFC cathodes, such as Co-based perovskite oxides including  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF), exhibit excellent catalytic activity. However, the issue of increased polarization resistance caused by the formation of high-resistive phases ( $\text{SrZrO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$ ) through interfacial reactions with the yttria stabilized zirconia (YSZ) electrolyte remains unresolved. Our group has focused on Mn-based perovskite oxides, which possess higher chemical stability against YSZ, and previously reported that  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ , obtained by introducing Ag as an acceptor dopant into  $\text{LaMnO}_3$ , shows both high stability toward YSZ and superior cathodic performance in the intermediate-temperature range. To further enhance the performance, we investigated increasing the Ag content at the A-site by introducing  $\text{Ti}^{4+}$  as a donor element at the B-site of  $\text{LaMnO}_3$ . The results revealed that the Ag solubility increased with higher Ti content. In addition, stable power-generation characteristics were achieved when used as an SOFC cathode, and Ti-mixing effectively suppressed Ag precipitation. These findings indicate that Ti incorporation at the B-site of  $\text{LaMnO}_3$  is effective for controlling the Ag solubility at the A-site.

**Key Words** :  $\text{LaMnO}_3$ , SOFC, Air electrode, Perovskite, Ag doping, Ti doping, High-valence ion doping

## 1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) は、高いエネルギー変換効率に加えて、環境負荷が小さいことから、次世代の発電システムとして大きな注目を集めている。特に水素を燃料として用いる場合、電気化学反応により生成される副生成物は水のみであり<sup>1)~5)</sup>、二酸化炭素排出を伴わない。SOFCの重要な構成要素の一つとしては空気極が挙げられる。SOFCの性能は、反応速度の遅い空気極側での酸素還元反応に大きく影響される。従って、空気極には優れた電極触媒活性が求められる<sup>6)</sup>。SOFCの空気極としては、(La, Sr) CoO<sub>3-δ</sub> (LSC)<sup>7)~11)</sup>、(La, Sr) (Co, Fe) O<sub>3-δ</sub> (LSCF)<sup>12)~15)</sup>、および (Ba, Sr) (Co, Fe) O<sub>3-δ</sub> (BSCF)<sup>16)~18)</sup> などの Co ベースの導電性ペロブスカイト酸化物が広く研究されてきた。これらの材料系は高い触媒活性を示す一方で、電解質であるイットリア安定化ジルコニア (yttria stabilized zirconia, YSZ) と反応し、酸化物イオン導電性の低い SrZrO<sub>3</sub> や BaZrO<sub>3</sub> などの高抵抗相を形成する課題がある。この高抵抗相は SOFC のオーミック抵抗を大幅に増加させ、セル性能を低下させる要因となる<sup>19)~23)</sup>。

この問題を回避するため、CeO<sub>2</sub>系酸化物イオン伝導体を用いた中間層が用いられている<sup>24)~28)</sup>。Gd ドープ CeO<sub>2</sub> (GDC) が中間層として主に使用されているが<sup>25)~28)</sup>、空気極と電解質の反応による SrZrO<sub>3</sub> 生成を完全に抑制することはできない<sup>29)</sup>。また、GDC 中間層および YSZ 電解質はいずれも同じ蛍石型構造を有するため全率固溶することで、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体が容易に形成され、酸化物イオン伝導率が最大で YSZ の 10 分の 1 まで低下するという課題も存在する<sup>30)</sup>。これらの課題を踏まえ、YSZ 電解質との化学的両立性に優れた Mn 系ペロブスカイト酸化物を空気極材料として用いることが提案されている。横川らによる化学熱力学的検討では、LaMnO<sub>3</sub>系において A サイト元素が ZrO<sub>2</sub> と反応しにくいことが示されている<sup>20)</sup>。特に (La, Sr) MnO<sub>3-δ</sub> (LSM) は、YSZ との反応性が比較的低いことが知られている<sup>31)</sup>。しかしながら、LSM においても、低酸素分圧条件下では YSZ と反応し SrZrO<sub>3</sub> などを生成する<sup>31), 32)</sup>。SOFC 作動時には、過電圧により空気極の酸素分圧が低下するため、長期運転時では SrZrO<sub>3</sub> などが生成する可能性がある。また、A サイトのアクセプター元素として Ca<sup>2+</sup> など他のアルカリ土類金属元素を用いたとしても、高抵抗相である CaZrO<sub>3</sub> が生成することが報告されており<sup>33)</sup>、電極性能向上のためにアクセプター元素としてアルカリ土類金属元素類を用いる限り、高抵抗相である ReZrO<sub>3</sub> 型 (Re: 希土類元素) ペロブスカイト酸化物の生

成回避は困難である。そこで、これらの課題を解決するため、本研究グループはアルカリ土類金属の代わりとして、銀 (Ag) をアクセプタードーパントとして着目した<sup>34)</sup>。Ag は SOFC システムにおいて触媒や集電体として利用されている<sup>35)~39)</sup>。ペロブスカイト型酸化物上に Ag ナノ粒子を析出させると良好な触媒機能を示すことが報告されている<sup>35)~39)</sup>。Kim ら<sup>39)</sup> は BaCoO<sub>3</sub> 上に、Sažinas ら<sup>35)</sup> は (La, Sr) MnO<sub>3-δ</sub> 上に析出した Ag の触媒特性を報告しており、Ag ナノ粒を 300~600 °C の水素雰囲気下でのアニールにより析出させることで、電極反応を阻害せずに良好な触媒として機能することが示されている。我々は Ag をアクセプタードーパントとして導入した La<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> (LAM01) が、LSM よりも高い電気伝導性を示し、750 °C 以下の中温領域で優れた空気極特性を有し、また YSZ との化学的両立性に優れていることを報告した<sup>34)</sup>。しかしながら、LaMnO<sub>3</sub> の A サイトへの Ag 固溶限界は 10mol% 程度であったため、本研究では Ag 固溶量の増大を目指して新規組成材料に取り組んだ。B サイトに Ti<sup>4+</sup> をドナー元素として導入し、A サイトに 20mol% の Ag をドープした La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.25, 0.3) について検討した。また SOFC の空気極特性の測定評価を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料合成

ゾル-ゲル法を用いて、A サイトに 20mol% の Ag および B サイトに 25mol% の Ti をドープした La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> (LAMT827525)、そして B サイトに 30mol% の Ti をドープした La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> (LAMT8273) をそれぞれ合成した。前駆体溶液は、La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%、富士フィルム和光純薬株式会社)、AgNO<sub>3</sub> (99.8%、富士フィルム和光純薬株式会社)、Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%、富士フィルム和光純薬株式会社)、Ti (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3 mol/L、テイカ株式会社)、およびクエン酸一水和物を蒸留水に溶解して調製した。原料のモル比は、LAMT827525 では La:Ag:Mn:Ti:クエン酸 = 0.8:0.2:0.75:0.25:2、LAMT8273 では 0.8:0.2:0.7:0.3:2 とした。得られた溶液をホットプレート上で攪拌しながら加熱し、水を完全に蒸発させた。得られた試料を空气中 400 °C で 1 時間仮焼した後、乳鉢で粉砕し、925 °C で 5 時間焼成した。得られた粉末および各種アニール試験後の粉末の結晶構造は、Cu Kα 線を用いた X 線回折装置 (MiniFlex600、リガク株式会社) により室温で評価した。

## 2.2 特性評価

発電試験用に電解質支持型セルを作製した。8YSZ (8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2$ , TZ-8Y, 東ソー株式会社)を1500℃で10時間焼結し、厚さ0.3mmまで研磨することで電解質ペレットを作製した。NiO (99.9%, 富士フイルム和光純薬株式会社)と8YSZを重量比7:3で混合し燃料極ペーストにし、作製した8YSZペレット上にスクリーンプリントした後、1400℃で5時間焼結することで燃料極を形成した。空気極には、LAMT8273粉末を使用し、エチルセルローズ (岸田化学株式会社) および有機溶剤と混合して空気極ペーストとし、スクリーンプリントで塗布した。両極に80メッシュの白金集電体を取り付け、その後1000℃において1時間加熱で空気極を焼結した後、発電特性評価を行った。燃料極側には水蒸気分圧2.3%の加湿水素、空気極側には乾燥酸素、それぞれ100cc/minの流量で供給した。電気化学特性の評価には、電気化学測定システム (SP-50e, BioLogic) を用いて、電流密度-電圧 (I-V) 特性および電気化学インピーダンス (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 測定を行った。I-V測定は、開回路電圧 (OCV) から0.4Vまで、5mV間隔で電圧を印加して行った。EIS測定は、10mVの交流振幅を印加し、1MHz~1Hzの周波数範囲で行った。緩和時間分布 (distribution of relaxation times, DRT) 解析にはインピーダンス解析支援ソフトウェア (Z-Assist, 株式会社東陽テクニカ) を用いた。各抵抗およびキャパシタンスは、DRT解析後に等価回路解析ソフトウェア (Z-View, 株式会社東陽テクニカ) を用いた複素非線形最小二乗フィッティングによりさらに精密化を行った。

粉末の形態観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6510A, 日本電子株式会社) および電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4700, 日立ハイテク株式会社) を用いた。粒子元素組成分析にはエネルギー分散型X線分光法 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 構造特性および微細構造観察

図1(a)に合成した試料のXRDパターンを示す。いずれの試料においても、三方晶系 (空間群  $R\bar{3}c$ , No.167) のXRDピークに帰属できることが確認された。LAMT827525は38°付近にAgのメインピークが観察された。一方でLAMT8273はAgのメインピークは観察されなかった。Tiドープ無しではAgの固溶量は10mol%程度であり、 $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LAM02) ではXRDからAg

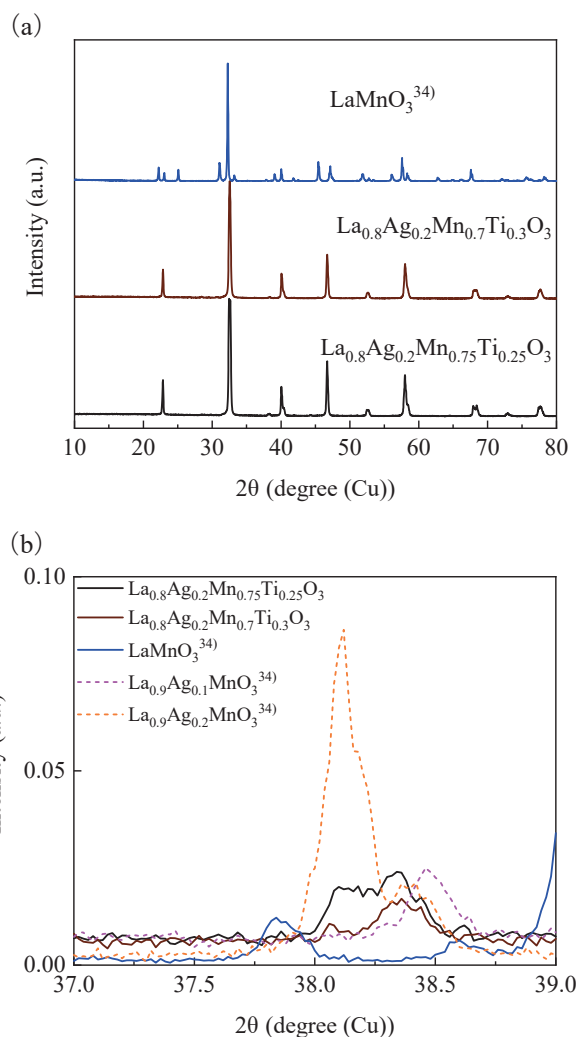


図1 (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ のXRDプロファイル、(b)  $2\theta=37\text{--}39^\circ$ の拡大図

Fig. 1 (a) XRD profiles of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ , and (b) enlarged figure in the  $2\theta$  range of  $37\text{--}39^\circ$ .

析出が確認されたが<sup>34)</sup>、LAMT827525のAgのメインピークはLAM02よりも小さいことから (図1(b))、Ag固溶量増大にTiドナーの効果があることが示された。XRDメインピークに注目した場合、ノンドープ $\text{LaMnO}_3$ に対してAgを固溶したLAM01、LAMT8273、LAMT827525は高角側へシフトした ( $\text{LaMnO}_3$ は $\text{N}_2$ アニール処理による定比組成試料<sup>34)</sup>)。またリートベルト解析 (表1)により $\text{LaMnO}_3$ と結晶系の違いはあるが、Ag固溶によりモル体積が小さくなることが示されたことから、 $\text{Ag}^{1+}$ のイオン半径は $\text{La}^{3+}$ のイオン半径<sup>40)</sup> (1.36Å)より小さいことが示唆された。更にLAM01に対してLAMT8273とLAMT827525がAg固溶量増大に伴いモル体積が大きくなった。これはBサイトにおける $\text{Ti}^{4+}$ のイオン半径 (0.605Å)は、 $\text{Mn}^{3+}$  (HS: 0.645Å)より小さく、 $\text{Mn}^{4+}$  (0.530Å)より大きいことから、 $\text{Ti}^{4+}$ のBサイトへのドー

表 1  $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  のリートベルト解析結果  
 Table 1 Rietveld refinement results for  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ , and  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , and  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ .

	$\text{LaMnO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$
空間群	$Pnma$ (No. 62)	$R\bar{3}c$ (No. 167)	$R\bar{3}c$ (No. 167)	$R\bar{3}c$ (No. 167)
$a$ (Å)	5.7477	5.5115	5.5100	5.5120
$b$ (Å)	7.7023	—	—	—
$c$ (Å)	5.5417	13.336	13.402	13.384
モル体積 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	36.9	35.2	35.4	35.3

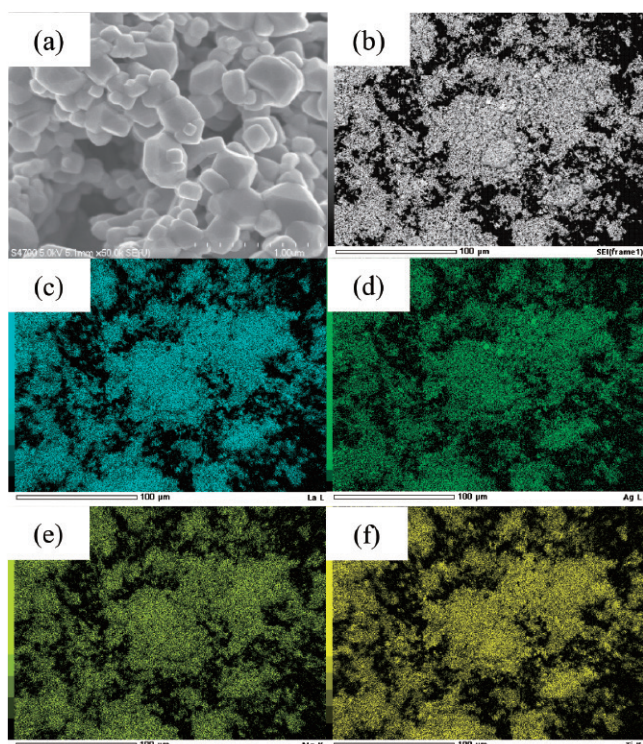


図 2  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  の (a) FE-SEM 像、(b) SEM 像 および SEM-EDX による (c) La、(d) Ag、(e) Mn、(f) Ti の元素マッピング像

Fig. 2 (a) FE-SEM image and (b) SEM image of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , and elemental mapping images of (c) La, (d) Ag, (e) Mn, and (f) Ti obtained by SEM-EDX.

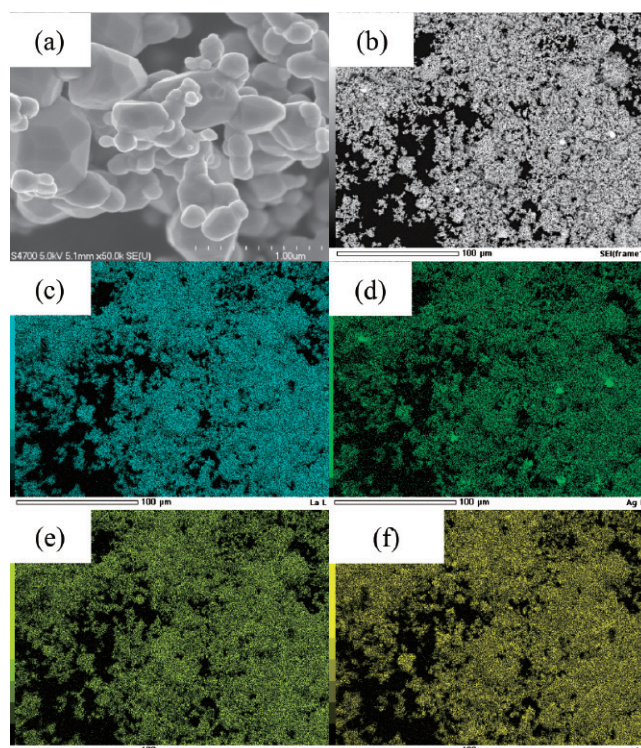


図 3  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  の (a) FE-SEM 像、(b) SEM 像 および SEM-EDX による (c) La、(d) Ag、(e) Mn、(f) Ti の元素マッピング像

Fig. 3 (a) FE-SEM image and (b) SEM image of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ , and elemental mapping images of (c) La, (d) Ag, (e) Mn, and (f) Ti obtained by SEM-EDX.

表 2 SEM-EDX による  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  および  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  の定量分析結果

Table 2 EDX atomic concentrations of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  measured by SEM-EDX.

	La (at%)	Ag (at%)	Mn (at%)	Ti (at%)
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$	43.6	8.9	34.2	13.3
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$	44.9	8.4	36.5	10.2

プによる効果によってモル体積が大きくなったと考えられる。

図 2 と 3 に LAMT827525 および LAMT8273 の SEM 観察結果を示す。両者とも数  $\mu\text{m}$  程度の粒径であった。元素マッピング像の結果から La、Mn、Ti は均等に分布しているのに対し、Ag は偏析が確認された。LAMT827525 と比較した場合、LAMT8273 は Ag の偏析量が少ないことから、Ti ドープ量の増加に伴い Ag 固溶量が増大したと考えられる。表 2 に SEM-EDX による定量分析結果を示す。Ti 含有量は、LAMT827525 (Ti : 0.25 mol%) よりも LAMT8273 (Ti : 0.3 mol%) で増加していた。Ti 含有量

の増加に伴い Ag 量も増加していることから、 $\text{Ti}^{4+}$  の混合によるドナー効果によって、Ag 固溶量が増加したことが示唆された。そこで LAMT8273 を SOFC の空気極として

の特性評価を行った。

### 3.2 発電特性評価

図4にLAMT8273空気極を用いたSOFCの電流-電圧曲線および電流-出力密度曲線を示す。安定した発電特性が得られた。800℃でのOCVにおける100% O<sub>2</sub>下でのEIS測定結果より(図5(a)),空気極と燃料極いずれにおいてもワールブルグインピーダンスに類似する1/4円型の円弧が確認された<sup>41)</sup>。それぞれの円弧の大きさが近い値であったため、Ni/YSZサーメット電極とLAMT8273電極の電極反応抵抗は800℃において同等であり、これはLAMT8273がSOFCの空気極として良好な性能を有していることを示している。また、空気極と燃料極のオーミック抵抗にも差が見られないことから、空気極側の高抵抗相生成も確認されなかったことを示唆している。

図5(b)、(c)、(d)に空気極、燃料極およびセル全体におけるEISの酸素分圧(pO<sub>2</sub>)依存結果をそれぞれ示す。pO<sub>2</sub>の低下に伴い空気極の抵抗のみ変化していることから、空気極と燃料極を分離して評価できていることがわかる。空気極は、pO<sub>2</sub>の減少とともに抵抗が増大した。図6は各温度においてOCVからバイアス電圧(セル全体へ)を印加した際の空気極の分離EIS測定結果を示す。800℃および750℃ではバイアス電圧の増大に伴い抵抗値が減少したことから、バイアス印加による空気極反応の活性化を示した。しかし、700℃においてはOCVから0.9Vのバイアス電圧を印加させた際に抵抗が大きくなり、0.8V、0.7Vでは抵抗が減少した。

空気極の分極抵抗について更に検討するために、RC並列回路が直列接続している等価回路を仮定してDRT解析および等価回路フィッティングを行った。得られたDRT

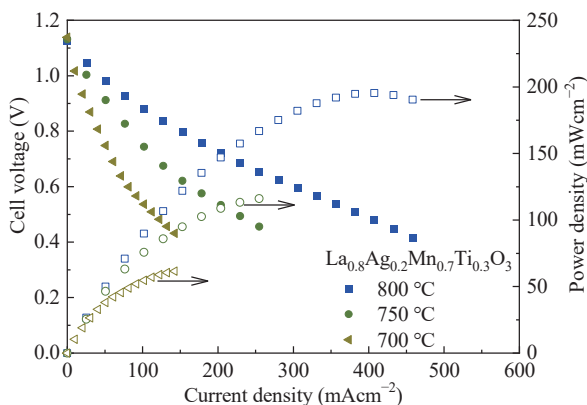


図4 La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>/8YSZ/Ni:YSZセルを用いたSOFCの電流密度-電圧および出力密度特性  
Fig. 4 Current-voltage and power density characteristics of La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>/8YSZ/Ni:YSZ cell.

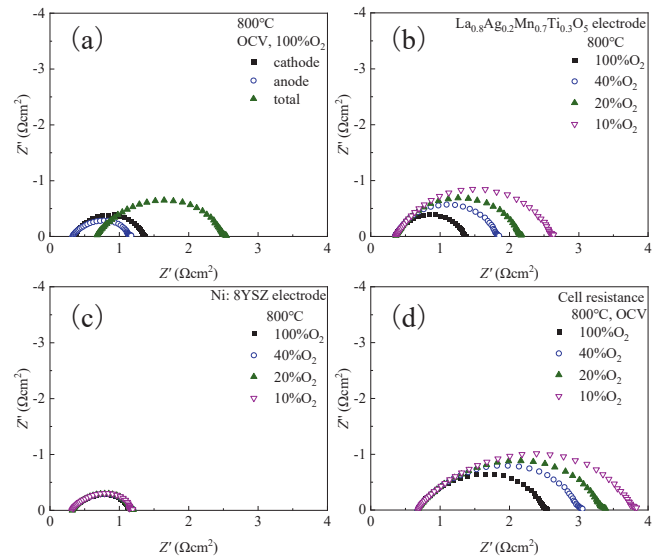


図5 800℃におけるLa<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>/8YSZ/Ni:YSZセルのインピーダンススペクトル(a)空気極、燃料極およびセル抵抗、(b)空気極、(c)燃料極および(d)セルの酸素分圧依存性  
Fig. 5 Impedance spectra at 800℃ of La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>/8YSZ/Ni:YSZ cell. (a) Cathode, anode and cell resistances, (b) cathode impedance as a function of oxygen pressure, (c) anode impedance as a function of oxygen pressure, and (d) cell impedance as a function of oxygen pressure.

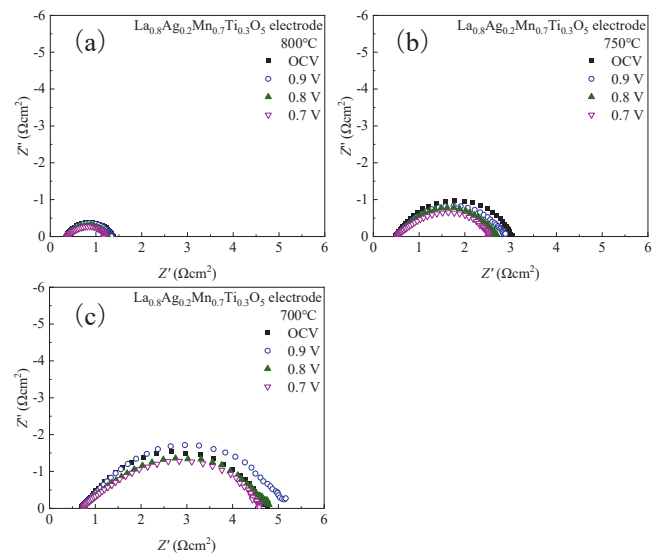


図6 La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>カソードにおける分極依存性インピーダンススペクトル(a)800℃、(b)750℃、(c)700℃  
Fig. 6 Impedance spectra of La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> cathode as a function of polarization at (a) 800℃, (b) 750℃, and (c) 700℃.

スペクトルを図7に示す。DRTピークは高周波(High Frequency, HF)領域、中周波(Mid Frequency, MF)領域、低周波(Low Frequency, LF)領域の3つの異なる周波数領域に確認された。バイアス印加によってHFピークに大きな変化は確認されなかった。MFピークはバイア

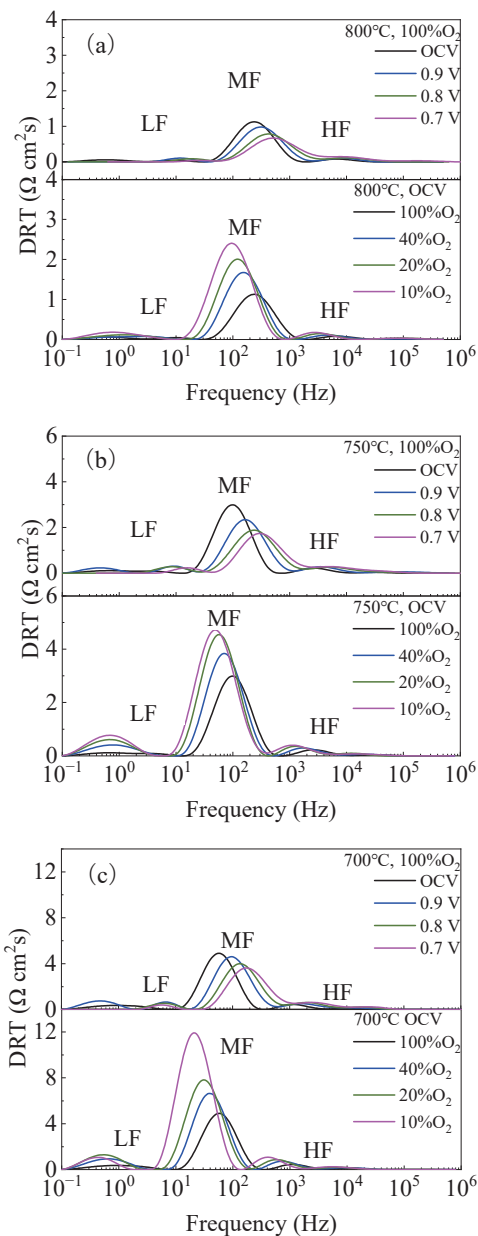


図7  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ カソードにおけるDRTスペクトル (a) 800 °C (b) 750 °C (c) 700 °C  
 Fig. 7 DRT spectra for the  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  cathode in (a) 800 °C, (b) 750 °C, and (c) 700 °C.

ス印加によって小さくなった。Xingyan らは  $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}-\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  複合空気極の EIS スペクトルにおいて、中間周波数および低周波数に対応する円弧が  $\text{pO}_2$  に依存し、それぞれの円弧に対して酸素の解離吸着過程および酸素拡散過程に帰属している<sup>42)</sup>。LAMT8273 も同様に Mn 系ペロブスカイト酸化物であることから、反応過程に対する周波数応答は類似すると想定すると、MF ピークは  $\text{pO}_2$  に依存していることから、 $\text{O}_2$  の解離・吸着過程を反映していることが考えられる。一方で LAM01 電極を用いて SOFC 発電評価した際、バイアス印加によって HF と

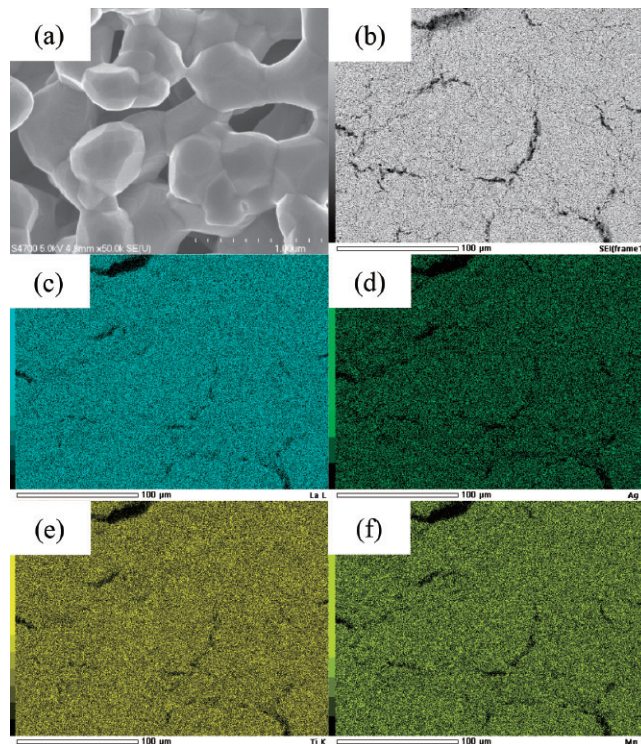


図8 発電試験後における $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ の (a) FE-SEM像、(b) SEM像およびSEM-EDXによる (c) La、(d) Ag、(e) Mn、(f) Tiの元素マッピング像  
 Fig. 8 (a) FE-SEM image and (b) SEM image of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  after the power generation tests, and elemental mapping images of (c) La, (d) Ag, (e) Mn, and (f) Ti obtained by SEM-EDX.

MF ピークに大きな変化が確認された。これは LAMT8273 が LAM01 とは分極時に異なる状態であることを示唆する結果である<sup>43)</sup>。

LF ピークは  $\text{O}_2$  の電極表面拡散 (吸着拡散) およびガス拡散過程を反映することが考えられるが、OCV では LF ピークは観察されなかった。これは OCV では表面反応が平衡に近く、電極表面拡散およびガス拡散に由来する物質移動過程の影響が小さいことを示している。一方でバイアス電圧を印加すると表面反応が活性化することで、物質移動過程の影響が大きくなることで LF ピークが現れたと考えられる。

図8に発電後の空気極表面のSEM像およびAg元素マッピング像を示す。LAMT8273 粉末のSEM像 (図2) と比較すると、発電後は粒子が肥大化していた。発電後の電極表面ではAgの凝集や析出は確認されなかった。表3にLAMT8273の発電試験後におけるEDXによる簡易定量分析結果を示す。LAMT8273電極に含まれるAg量は発電前後で減少していた。これは発電時に析出したAgが集電体であるPtメッシュと合金化したことが考えられる<sup>34)</sup>。LAMT8273のAg減少割合は、以前報告した

表3 SEM-EDXによる $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ の発電試験後における定量分析結果

Table 3 EDX atomic concentrations of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  after the power generation tests measured by SEM-EDX.

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$	La (at%)	Ag (at%)	Mn (at%)	Ti (at%)
cathode after the Power generation tests	46.7	3.2	34.6	12.5

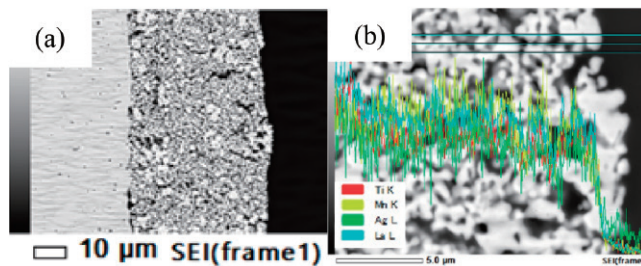


図9  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ カソードと8YSZ電解質界面の(a)SEM像および(b)正規化したLa, Mn, TiおよびAgのEDXラインスキャンプロファイル

Fig. 9 (a) SEM images and (b) normalized EDX La, Mn, Ti, and Ag line scanning profiles of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  cathode and 8YSZ electrolyte interface.

LAM01 空気極と比較して小さいことから、Ti 混合によって  $\text{LaMnO}_3$  の A サイト内の Ag が安定化されたことを示唆している。この結果は分極時の電極からの Ag の偏析量の違いによって空気極特性が影響を受け、それが DRT 解析の LAMT8273 と LAM01 の HF 領域の違いとして観察された可能性がある。詳細は今後別論文にて報告する予定である<sup>43)</sup>。

図9に示した発電後のセルの断面SEM像およびEDXによるラインプロファイル分析結果より、LAMT8273構成元素であるLa, Ag, Mn, Tiが同様に分布しており、また電解質と電極の界面での2次相の生成は確認されなかったことから、LAMT8273と8YSZとの高い化学的両立性を示している。

## 4. 結論

本研究ではSOFCの新規空気極材料として、Bサイトドナー元素として4価の $\text{Ti}^{4+}$ 、Aサイトアクセプター元素として $\text{Ag}^{1+}$ を用いた $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  (LAMT827525)ならびに $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  (LAMT8273)の特性評価を行った。ドナー元素のTi量を増やすことでAg固溶量が増えた。LAMT8273はSOFC空気極として安定して機能した。発電後におけるLAMT8273電極からのAg減少割合が、Tiなしの $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ 電極よりも

抑制されたことから、 $\text{LaMnO}_3$ へのTi混合により、AサイトにドーパされたAgが安定化することが示めされた。発電後のセルの断面SEM像からは8YSZとの副反応は確認されなかったことから、LAMT8273は8YSZ電解質との化学的両立性が高いことも確認できた。

## 参考文献

- 1) X. D. Zhou, S. C. Singhal: Fuel cells-solid oxide fuel cells overview, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 1-16 (2009)
- 2) N.Q. Minh: Solid oxide fuel cell technology-features and applications, *Solid State Ionics*, **174**, 271-277 (2004)
- 3) T. Kabata: Development of SOFC triple combined cycle system, *J. Hydrog. Energy Syst. Soc. Jpn.*, **37**, 128-131 (2012)
- 4) S. C. Singhal, K. Kendal: High temperature and solid oxide fuel cells, *Elsevier Science*, 1-22 (2003)
- 5) J. T. S. Irvine, D. Neagu, M.C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, M.B. Mogensen: Evolution of the electrochemical interface in high temperature fuel cells and electrolyzers, *Nat. Energy*, **1**, 15014 (2016)
- 6) S. B. Adler: Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.*, **104**, 4791-4844 (2004)
- 7) T. Nakamura, M. Misona, Y. Yoneda: Reduction oxidation and catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , *J. Catal.*, **83**, 151-159 (1983)
- 8) J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki, H. Tagawa: Nonstoichiometry of the perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , *J. Solid State Chem.*, **80**, 102-111 (1989)
- 9) Y. Orikasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi, Y. Uchimoto: X-ray absorption spectroscopic study on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  cathode materials related with oxygen vacancy formation, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16433-16438 (2011)
- 10) S. B. Adler: Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes, *Solid State Ionics*, **111**, 125-134 (1998)
- 11) Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, T. Tomida, O. Yamamoto: Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia,

- J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2656-2661 (1987)
- 12) L. W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin : Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, **76**, 259-271 (1995)
  - 13) L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin : Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, **76**, 273-283 (1995)
  - 14) M. Kuhn, Y. Fukuda, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki : Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of perovskite-type  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$ ), *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F34-F42 (2013)
  - 15) Y. Oriyasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi, Y. Uchimoto : An X-ray absorption spectroscopic study on mixed conductive  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes. I. Electrical conductivity and electronic structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 16637-16643 (2011)
  - 16) Z. Shao, S.M. Haile : A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, **431**, 170-173 (2004)
  - 17) S. Lee, Y. Lim, E.A. Lee, H. J. Hwang, J.W. Moon :  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) and  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LBCF) cathodes prepared by combined citrate-EDTA method for IT-SOFCs, *J. Power Sources*, **157**, 848-854 (2006)
  - 18) Q. L. Liu, K. A. Khor, S. H. Chan : High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode, *J. Power Sources*, **161**, 123-128 (2006)
  - 19) L. Kindermann, D. Das, H. Nickel, K. Hilpert : Chemical compatibility of the  $\text{LaFeO}_3$  base perovskites ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$ ) $_z\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $Z=1, 0.9$ ;  $M=\text{Cr, Mn, Co, Ni}$ ) with yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, **89**, 215-220 (1996)
  - 20) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之 : ペロブスカイト酸化物電極のジルコニアとの反応性に関する化学熱力学的考察、電気化学、**57**、821-828 (1989)
  - 21) M. Sase, D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki : Interfacial reaction and electrochemical properties of dense  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$  cathode on YSZ (1 0 0), *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 343-348 (2005)
  - 22) J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, K. Mori, A. Sawata : Electrode thickness, microstructure, and properties of air electrode for high-temperature solid oxide fuel cells,  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MO}_3$  ( $M=\text{Mn, Co}$ )/YSZ, *Nippon Kagaku Kaishi*, **9**, 1623-1629 (1988)
  - 23) H. Sumi, T. Ohshiro, M. Nakayama, T. Suzuki, Y. Fujishiro : Prevention of reaction between  $(\text{Ba, Sr})(\text{Co, Fe})\text{O}_3$  cathodes and Yttria-stabilized Zirconia Electrolytes for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, **184**, 403-409 (2015)
  - 24) H. Uchida, S. Arisaka, M. Watanabe : High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cell  $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$  cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 428-430 (1999)
  - 25) A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos : Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology, *Acta Mater.*, **48**, 4709-4714 (2000)
  - 26) A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver : Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition, *Solid State Ionics*, **176**, 1341-1350 (2005)
  - 27) F. Wang, M.E. Brito, K. Yamaji, D.H. Cho, M. Nishi, H. Kishimoto, T. Horita, H. Yokokawa : Effect of polarization on Sr and Zr diffusion behavior in LSCF/GDC/YSZ system, *Solid State Ionics*, **262**, 454-459 (2014)
  - 28) H. Shimada, T. Yamaguchi, H. Kishimoto, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Fujishiro : Nanocomposite electrodes for high current density over  $3 \text{ A cm}^{-2}$  in solid oxide electrolysis cells, *Nat. Commun.*, **10**, 5432 (2019)
  - 29) J.T. Chou, Y. Inoue, T. Kawabata, J. Matsuda, S. Taniguchi, K. Sasaki : Mechanism of  $\text{SrZrO}_3$  formation at GDC/YSZ interface of SOFC cathode, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F959-F965 (2018)
  - 30) H. Naito, N. Sakai, T. Otake, H. Yugami, H. Yokokawa : Oxygen transport properties in  $\text{ZrO}_2$ -

- CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by SIMS analysis, *Solid State Ionics*, **135**, 669-673 (2000)
- 31) M. Chen, Y.L. Liu, A. Hagen, P.V. Hendriksen, F.W. Poulsen : LSM-YSZ reactions in different atmospheres, *Fuel Cells*, **9**, 833-840 (2009)
- 32) Y.L. Liu, A. Hagen, R. Barfod, M. Chen, H.J. Wang, F.W. Poulsen, P.V. Hendriksen : Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs, *Solid State Ionics*, **180**, 1298-1304 (2009)
- 33) Y. Takeda, Y. Sakaki, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Mori, N. Mori, T. Abe : Stability of La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3-z</sub> (A = Ca, Sr) as cathode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **72**, 257-264 (1994)
- 34) A. Takamatsu, M. Oishi, S. Goda, H. Takemura, K. Mitsushio, S. Sugano, T. Yamamoto, T. Ina, H. Kishimoto, T. Sakai : Characteristics of Ag-doped LaMnO<sub>3</sub> perovskite oxide and its application as a solid oxide fuel cell cathode, *Mater. Adv.*, **5**, 8455-8463 (2024)
- 35) R. Sažinas, K.B. Andersen, S.B. Simonsen, P. Holtappels, K.K. Hansen : Silver modified cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F79-F88 (2019)
- 36) S. P. Simner, M.D. Anderson, J.W. Templeton, J.W. Stevenson : Silver-perovskite composite SOFC cathodes processed via mechanofusion, *J. Power Sources*, **168**, 236-239 (2007)
- 37) Z. Wang, M. Mori : SOFC-SOEC Characteristics of an intermediate-temperature micro-tubular ceramic reactor using Ag for current collecting, *Electrochemistry*, **78**, 601-605 (2010)
- 38) Y. Liu, S. Hashimoto, K. Yasumoto, K. Takei, M. Mori, Y. Funahashi, Y. Fujishiro, A. Hirano, Y. Takeda : Preparation and application of nano-dispersed Ag in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskites for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, S51-S53 (2009)
- 39) J.H. Kim, J.K. Kim, H.G. Seo, D.K. Lim, S.J. Jeong, J. Seo, J. Kim, W.C. Jung : Ex-solved Ag nanocatalysts on a Sr free parent scaffold authorize a highly efficient route of oxygen reduction, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2001326 (2020)
- 40) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751-767 (1976)
- 41) 水崎純一郎 : インピーダンス測定法IV基礎(2)固体電解質、電気化学、**62**、386-390 (1994)
- 42) X. Xu, C. Cao, C. Xia, D. Peng : Electrochemical performance of LSM-SDC electrodes prepared with ion-impregnated LSM, *Ceram. Int.*, **35**, 2213-2218 (2009)
- 43) K. Mitsushio, T. Sakai, S. Sugano, M. Oishi : Influence of acceptor Ag doping content on SOFC performance of perovskite LaMnO<sub>3</sub> cathodes, under preparation