

Design and Development of Highly Defective Perovskite Mixed Conductors for Cathode Materials in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

著者	王 芳
号	58
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第004894号
URL	http://hdl.handle.net/10097/58887

氏名	おう ほう 王 芳
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成26年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 機械システムデザイン工学専攻
学位論文題目	Design and Development of Highly Defective Perovskite Mixed Conductors for Cathode Materials in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (低温作動固体酸化物形燃料電池カソード材料としての高酸素欠損ペロブスカイト型酸化物混合導電体の設計と開発)
指導教員	東北大学教授 雨澤 浩史
論文審査委員	主査 東北大学教授 雨澤 浩史 東北大学教授 湯上 浩雄 東北大学教授 高村 仁 東北大学教授 川田 達也

論文内容要旨

The purpose of this study is establishing the guideline for material design and development of IT-SOFCs cathode for practical application. Toward the aim, oxygen nonstoichiometry, crystal structure, CO₂-tolerance and cathodic property of BSCF-based oxides are systematically examined (Chapter 2-5), the chemical stability of BSCF and the effect of B-site cation doping on the chemical stability, CO₂-tolerance and cathodic performance are discussed in this thesis. As a prototype of evaluation model, chemical stability of BSCF are proposed in chapter 2, the effect of B-site cation doping on the chemical stability of BSCF-based materials are illustrated in Chapter 3, and the effect of B-site cation doping on CO₂-tolerance is shown in chapter 4. The effect of B-site cation doping on cathodic behavior are shown in chapter 5.

General introduction of this work is written in Chapter 1. Energy use, and its impact on the environment, is one of the most important technical, social, and public-policy issues that face mankind today. Develop of the clean and sustainable energy can gradually change the structure of the traditional energy consumption, reduce demand for fossil fuels forward the environment protection. Solid Oxide Fuel cells, as energy conversion devices, offer many advantages in comparison with traditional combustion engines, including high efficiency, low emissions and cell scalability. The key for wide-spread commercialization of SOFC is lowering the working temperature. The performance of the cathode is a large limiting factor for SOFC with lower operating temperature. Therefore, the development of a new class of the cathode materials, enabling reduction of the SOFC operating temperature, for instance down to 873 K, attracts much interests from a

vast number of researchers. Discussion about the limitation steps of cathode reveals the high oxygen-deficient perovskite oxide has great advantage to supply fast cathode kinetic. One of mixed ionic and electronic conductors (MIECs), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (denoted as BSCF), has been a very promising cathode material allowing the SOFC operation at lower temperatures with high electrochemical performance. The author chose BSCF as a target material because this system shows interesting properties in both industrial and scientific point of view. The former works are briefly summarized. Finally, the aim of this study and subsequent spreading effects are shown with schematic pictures.

In Chapter 2, the complex decomposition processes of BSCF have been studied through high temperature crystal structure and oxygen nonstoichiometric behavior. The influences of temperature and $p(\text{O}_2)$ on the chemical stability of BSCF were clarified. The chemical stability diagram of BSCF was established as a function of temperature between room temperature and 1373 K and oxygen partial pressure, $p(\text{O}_2)$, between 1 and 1×10^{-21} bar in Fig.1. The results showed the cubic BSCF had poor chemical stability both in highly oxidative conditions at low temperatures and highly reductive conditions at high temperatures. It was demonstrated that the cubic BSCF was instable in relatively high oxidizing conditions including air at intermediate temperatures, with consequent formation of oxides having high oxidation state of Co ion. The large oxygen nonstoichiometry of BSCF was proved by coulometric titration as functions of $p(\text{O}_2)$ and temperature. The two step decompositions, owing to the two step reductions of Co ion from +3 to +2 and from +2 to 0, were observed in relatively low $p(\text{O}_2)$ conditions. The driving force of the decomposition of the cubic BSCF is suggested mainly the variation of the oxidation state of Co ion. The 3d transition element on the B-site with the higher electron affinity and thus reducibility, that is the Co ion in BSCF-based materials, mostly influences the nonstoichiometry and stability.

In Chapter 3, high temperature crystal structure and oxygen nonstoichiometric behavior of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M= Nb and Sb) are investigated. The chemical stability diagram of BSCFM were established as a function of temperature between room temperature and 1373 K and oxygen partial pressure, $p(\text{O}_2)$, between 1 and 1×10^{-21} bar. The results showed the cubic BSCFM had improved chemical stability. The oxidative and the reductive stable boundaries were both shifted toward relative high oxidative conditions.

In Chapter 4, Cubic perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFR, M = Fe, Nb, Mo, Sb) were fabricated and their chemical stabilities under high $p(\text{O}_2)$ and CO_2 were studied by XRD and TG-DTA analysis. Compared with BSCF and BSCFMo10, BSCFNb10 exhibited better chemical stability under high $p(\text{O}_2)$ at

temperatures higher than 1173 K. The BSCF-based oxide partially substituted by Sb possessed of high structural stability in high $p(\text{O}_2)$. CO_2 -tolerance of BSCF was found to improve in the same order of relative acidity of doping cation as $\text{Nb, Sb} > \text{Mo} > \text{Fe}$.

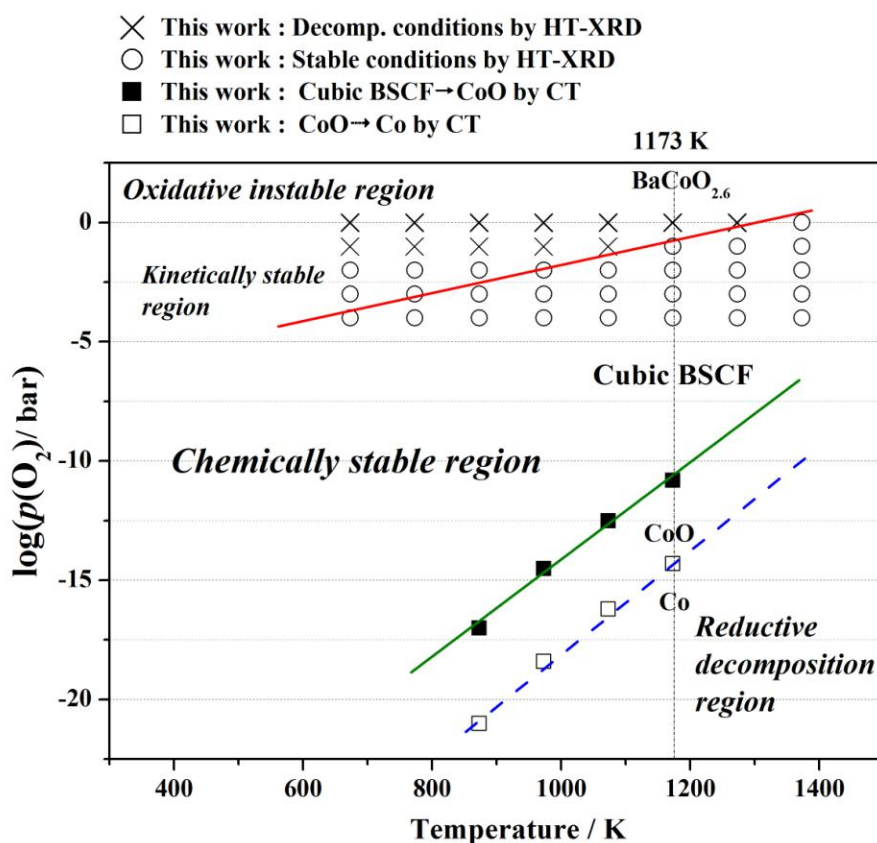


Figure 1 Chemical stability diagram of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based on the high temperature XRD and oxygen nonstoichiometry results.

In Chapter 5, the impacts of high valence cation doping of BSCF on its electrochemical performance for IT-SOFC cathode were systematically investigated. With the exception of the BSCF samples, the BSCF samples doped with Nb and Sb ions also exhibit a low total interfacial polarization resistance. Even after cations doping in BSCF the ASR are lightly increased, compared with other main cathode material, the BSCF-based cathode materials exhibits low total interfacial polarization resistance which will provide the excellent cell performance.

The guideline for design cathode of IT-SOFCs obtained in this study is shown in Fig 2. To develop a novel cathode for IT-SOFC we need: ① Map the chemical stability to uncover the driving force of instability. ② Tailor the stability of material based on the understanding of decomposition mechanism. ③ The

performance of optimized material should be insured by electrochemical performance investigation. ④
 Balance the performance and stability by adjusted the composition to approach the best materials for IT-SOFC cathode.

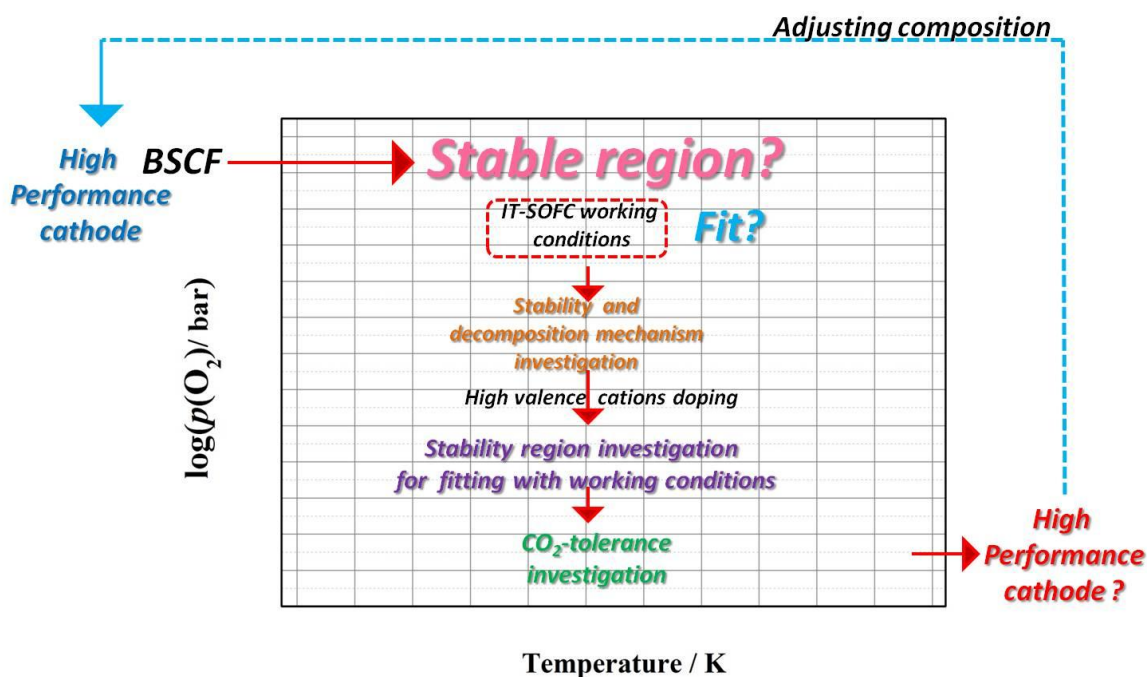


Figure 2 The guideline for material design and development of IT-SOFCs cathode for practical application.

Through the work in this thesis, the chemical stability, oxygen nonstoichiometry, crystal structure, CO₂-tolerance and cathodic performance of BSCF-based oxides were successfully determined. The author applied both stability and performance investigation to fairly estimate BSCF-based oxides as cathode materials for IT-SOFCs. Although further work is necessary to obtain deeper understanding about the origin and the mechanism of functionality, the author is confident that the results shown in this thesis contribute to both scientific researches and industrial fields. From the industrial point of view, this thesis advance MIEC BSCF-based perovskite materials and from the scientific point of view, methodology and techniques used in this study are also valid to examine other functional materials.

論文審査結果の要旨

エネルギー変換効率が高く、燃料多様性に優れた固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、次世代の分散型あるいは大規模電源として期待されている。SOFCの本格的普及のためには、高信頼性化、長寿命化、低コスト化が課題とされる。これらを克服する方策の一つとして、SOFCの低温作動化が検討されている。しかし、SOFCの低温作動化は、電池性能、特にカソード性能の著しい低下を伴う。そのため、SOFCの低温作動化を可能とするカソード材料の開発が急務とされている。高濃度の酸素欠損を有するペロブスカイト型酸化物 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ （BSCF）は、低温においても優れたカソード性能を示す材料として注目されている。しかし同酸化物は、実際のSOFCカソードが曝される高温酸化性雰囲気、 CO_2 含有雰囲気に対する化学的安定性に乏しく、実用材料として不适当である。本論文では、結晶構造、酸素不定比性、酸性度の観点からBSCFの化学的安定性について系統的に評価し、同酸化物の安定温度、酸素分圧条件を決定すると共に、その化学的不安定性要因を明らかにしている。また、得られた知見に基づき、化学的安定性とSOFCカソード特性を両立するBSCFを母体とした新規カソード材料を開発するための設計指針を提示し、その有用性について実証している。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、全編6章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および構成を述べている。

第2章では、高温、制御酸素分圧雰囲気下での粉末X線回折、クーロン滴定、熱重量測定を通し、BSCFが安定に使用できる温度、酸素分圧条件を決定している。また、BSCFの酸化および還元分解反応が、主としてCoイオンの価数変化を伴うことを初めて明らかにし、BSCFを安定化するにはCoイオンを3価に保つことが重要であることを述べている。以上の成果は、BSCFの使用可能条件を明確にし、かつ同酸化物安定化のための材料設計指針を示したものであり、工学的に有用な知見である。

第3章では、前章で得られた知見に基づき、BSCF中のFeの一部を5価カチオン（Nb, Sb）で置換することにより、同酸化物を安定化できることを述べている。特に、Sbを10mol%置換したBSCFは、実際のSOFCカソードの作動条件においても安定に使用できることを見出している。これらの結果は、BSCF安定化のための材料設計指針を実証したものであり、重要な成果である。

第4章では、BSCFを母体とする材料の CO_2 に対する化学的安定性について検討し、同酸化物中のFeの一部を5価カチオン（Nb, Sb）で置換することにより、 CO_2 耐性を向上させ得ることを明らかにしている。また、この CO_2 耐性向上が、5価カチオン添加による酸化物の酸性度向上によることを示唆している。以上の結果は、5価カチオン添加が、BSCFの酸化・還元耐性だけでなく、 CO_2 耐性の向上にも有効であることを明らかにしており、工学的に有用な成果である。

第5章では、前章までに化学的安定性向上が認められた5価カチオン添加BSCFのSOFCカソード特性を評価している。その結果、同酸化物は、BSCF単体にはわずかに及ばないものの、既存のSOFCカソード材料である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 等と比べると優れた特性を示すことを明らかにしている。この成果は、5価カチオン添加BSCFがSOFCカソードとしてポテンシャルを有していることを示す、工学的に重要な成果である。

第6章は結論である。

以上、要するに本論文は、SOFCの低温作動化を可能とするカソード材料として、高酸素欠損のペロブスカイト型酸化物混合導電体を開発するための材料設計指針を提示し、それを実験的に実証したものであり、機械システムデザイン工学および固体イオニクス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。