

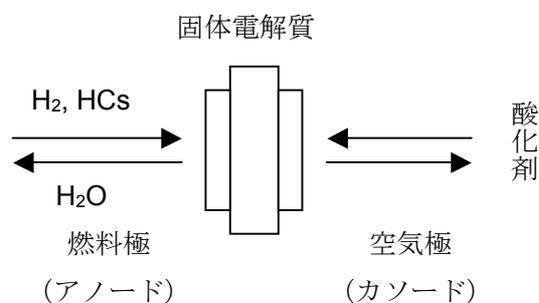
固体酸化燃料電池における高性能空気極としての ランタンニッケル鉄酸化物の特性評価

Characterization of La(Ni,Fe)O₃ as A New Cathode for Solid Oxide Fuel Cells

環境材料科学研究室 中村 努
指導教官 佐藤一則

1. 序論

燃料電池は、化石燃料を用いる火力発電のように、二酸化炭素 (CO₂) や硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x) といった環境負荷物質を排出しないため、極めてクリーンな発電方式である。また、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するので、変換損失が少ない効率的な発電方法である。燃料電池は、その動作温度や電解質の種類等からリン酸型 (PAFC)、熔融炭酸塩型 (MCFC)、固体酸化物型 (SOFC)、固体高分子型 (PEFC) の 4 種に大別できる。その中で、固体酸化物燃料電池 (SOFC) は、燃料電池の中で動作温度が約 1000 °C と高く、燃料電池単体での発電に加えて、排熱を利用した複合発電 (コンバインド・サイクル) によって、総合発電効率は 60% 以上にもなる¹⁾。燃料電池は燃料極 (アノード) と呼ばれる電極に燃料ガス (H₂, HCs) を、反対側の空気極に酸化剤 (空気, O₂) を流すことで、水の生成時に得られる化学エネルギーを電気エネルギー (電力) へと変換している。燃料電池の基本構成は電解質と電極で構成された状態で、これを単セルと呼ぶ。燃料電池の基本構成図を図 1 に示す。



このように、廃熱を利用することで 60% 以上

の高い総合発電効率を有する SOFC だが、約 1000 °C という作動温度ゆえに、電極や電解質に用いる材料に限られる。また、メタンなどの炭化水素系燃料は完全酸化させることで、水素と炭酸ガスに分けられ、燃料として消費されるが、炭化水素系燃料の完全酸化反応は、SOFC 動作温度が低温ほど化学平衡論的に有利である。これらのことから、SOFC の低温動作化が検討されている。同時に、電極・電解質中の電子・イオン導電率の低下 (高温であるほど導電率は高くなる) という問題点も存在する。本研究では、低温動作化にともなう発電性能低下を抑制するために、新たな空気極材料 La(Ni,Fe)O₃ (LNF) に着目した。この材料はペロブスカイト構造を持つ酸化物、LaNiO₃ の B サイトイオンである Ni イオンを Fe イオンに部分的に置換した物質である (図 2)。この物質は、従来、用いられている LSM ((La,Sr)MnO₃) よりも導電率、熱膨張係数共に優れている²⁾。しかしながら、LNF の電極使用例の報告はなく、その電極性能は不明である。本研究では LNF の空気極としての電極性能を評価し、同時に、発電時における LNF 結晶相の化学的安定性、および微細組織変化が、セルの発電性能に及ぼす影響を検討した。

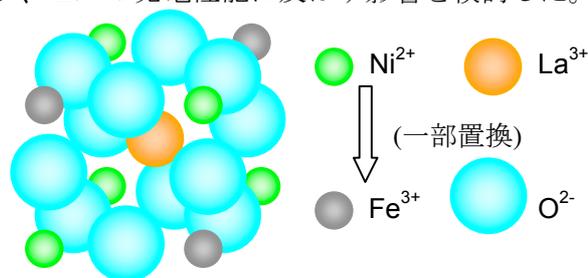


図 2. LNF の結晶構造

2. 実験方法

空気極材料 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF) としての性能評価のために、LNF を空気極として用いた単セル型の燃料電池による発電を行い、放電特性および過電圧特性を検討した。用いたセルは、固体電解質として SASZ (10 mol% Sc_2O_3 -1 mol% Al_2O_3 -89 mol% ZrO_2)、燃料極に NiO-ScSZ (60 wt%NiO-40 wt%ScSZ、ScSZ : 11 mol% Sc_2O_3 -1 mol% CeO_2 -88 mol% ZrO_2)、空気極に LNF ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$) を用いた。マルチメーター (KEITHLEY, Model 2000) と可変抵抗器を用いて、発生起電力および放電電流を測定した。放電特性測定時の機器接続図を図 3 に記載する。

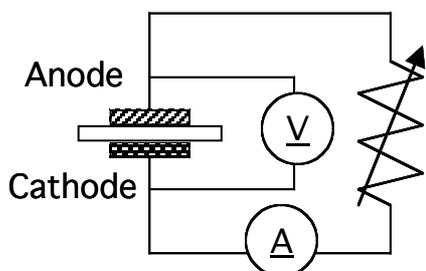


図 3. 放電特性測定時の機器接続図

また、カレント・インタラプト法により、過電圧測定 (分極測定) を行った。さらに、分極抵抗と過電圧の経時変化を調べるため、作動温度を変化させたときの LNF 空気極使用時の過電圧における温度・経時変化を測定した。図 4 に分極測定時の機器接続図を示す。

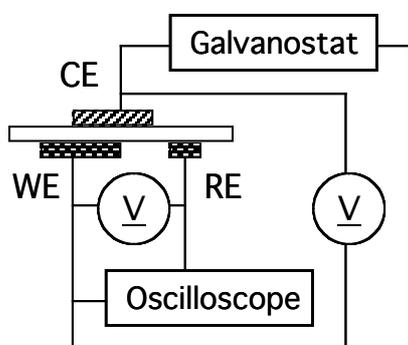


図 4. 分極測定時の機器接続図

測定には燃料ガスとして水素を、酸化剤として酸素をそれぞれ用いた。ガスの流量は、すべての測定実験でそれぞれ 30 ml/min とした。比較のため、空気極に LSM を用いたセルで同様の実験を行った。また、LNF を空気極に用いたセルを発電に使用し、そのときの LNF 微細構造の変化を検討するため、X 線回折 (XRD) 測定による LNF の結晶相変化測定、および、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた微細組織の観察を行った。

3. 実験結果および考察

3-1. 電極性能評価

図 5 は放電特性の測定結果である。図 2 より、空気極に LNF を用いた方が、LSM と比較して、放電電流特性、および発生電力特性が向上している。この結果は、電極材料の導電率の違いに起因していると考えられる。

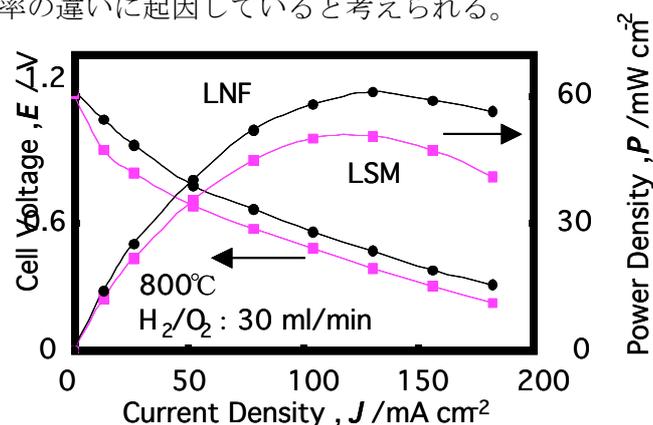
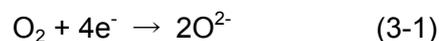


図 5. 800°Cにおける放電特性

図 6 は 800 °Cにおける、LNF を空気極に用いた場合の電流密度に対する過電圧変化を、測定時間別に記載したグラフである。横軸の電流密度が同じであるとき、測定時間の経過に応じて過電圧が低下した。また、測定時間が 60 h のデータでは、電流密度が 100 mA cm⁻²付近から過電圧が安定する挙動を示している。SOFC は電極と電解質、そして気相が接触する三相界面で電極反応が起きる。空気極における電極反応は以下の反応式で表せる。



この反応を起こすには、酸素分子が解離吸着し、電子と結びつくために必要なエネルギーの壁を乗り越えなければならない。このエネルギーの壁の高さを活性化エネルギーという。活性化エネルギーはその値が高い反応ほど、反応が起きにくいことを表している。過電圧は活性化エネルギーという壁を越えるのを助ける電気化学ポテンシャルであり、起きやすい反応では、その値は小さくなる。換言すれば、過電圧が小さい反応ほど起きやすい。

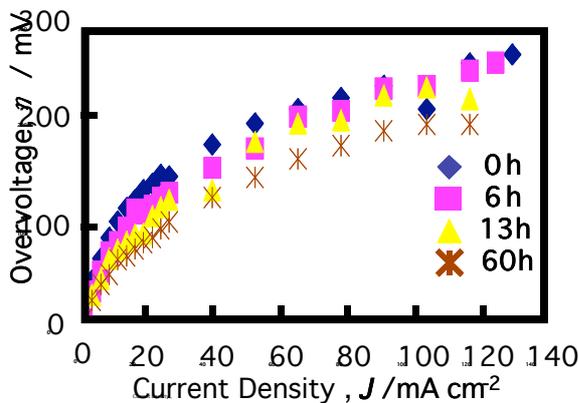


図 6. 電流密度に対する過電圧変化

発電によって流れる電流は、電極反応時に発生する過電圧や、電荷移動に関与する電子の数などから、以下の Butler-Volmer 式を用いて表記できる。

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

ここで、

i_0 : 交換電流密度 (A/cm^2)

η : 過電圧 (V)

R : 気体定数 ($=8.315 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

F : ファラデー定数 ($=96490 C \cdot mol^{-1}$)

T : 絶対温度 (K)

n : 反応に関与する電子数

α : 反応移動係数

である。

発生する過電圧が小さいとき ($F \eta \ll RT$) を考えると、(1)式は以下の式に簡単化できる。

$$i = \frac{nF}{RT} i_0 \eta \quad (2)$$

ここで、分極抵抗 R_p は $R_p = \eta / i$ と定義され、その逆数を考えると、

$$R_p^{-1} = \frac{nF}{RT} i_0 \quad (3)$$

となる。交換電流密度 i_0 は電極と電解質との界面で反応が起き易いとき、その値は大きい。このことから、分極抵抗の逆数は電極反応の起き易さを意味している。図 6 において、電流密度が低い領域では、過電圧の大きさは電流密度に対して直線的に変化すると見なせることが、経験的に言える。この領域の近似直線の傾きから分極抵抗が算出できる。算出した分極抵抗を、空気極材料で比較したグラフが図 7 である。測定時間の経過に依らず、LNF セルの分極抵抗は LSM の約半分程度であった。分極抵抗の大きさにおいて、LNF は LSM よりも優れた電極性能を持っていると言える。

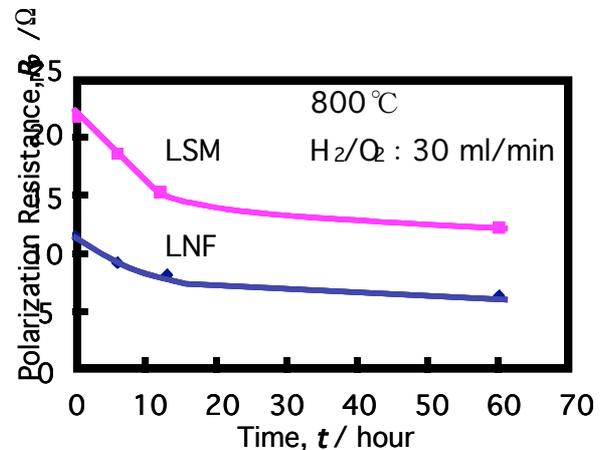


図 7. 分極抵抗比較

3-2. LNF 微細構造の変化測定

LNF を空気極に用いたときの発電前後において、LNF 結晶相および微細組織が変化しないことを XRD 測定と SEM による観察から確認した。これは、LNF の微細組織は 800 °C 付近では変化しないことを意味する。しかし、温度 1000 °C 以上では YSZ と反応し、 $La_2Zr_2O_7$ を生成することを XRD 測定にて確認した。ま

た、1100 °Cの大気雰囲気中では、LNF 相にピークシフトが生じ、LaFeO₃ 相とよく一致する相に変化した。図 8 に LNF 粉末と YSZ 粉末の混合試料を、温度を変えて焼成した場合の回折パターンを示す。SEM を用いて、発電前後および熱処理後の LNF 微細組織を観察したが、明確な差異は確認できなかった。今回の測定では焼成温度が 1100 °Cの場合のみ、相変化が生じているが、1100 °C未満の焼成温度でも焼成時間を長くすれば、同様の回折パターンが得られると考えられる。LaFeO₃ の導電率は LNF より低いので、この状態で発電性能測定を行えば、800 °Cのときより悪化すると思われる。1100 °Cで、LNF の回折ピークが何故、LaFeO₃ と一致するような回折ピークとなるのかは不明だが、焼成温度が上がるにつれて、NiO 相の回折ピークが大きくなることと併せて考えると、以下の過程が考えられる。La と Zr が反応して La₂Zr₂O₇ を生成し、LNF の A イオンである La が減少する。この La 減少によって、LNF の結合状態が変化し、LaFeO₃ と NiO に分離したと考えられる。

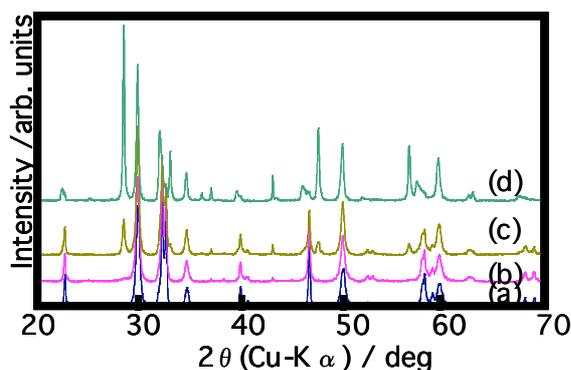


図 8. 混合試料の X 線回折パターン

((a): 800°C, (b): 900°C, (c): 1000°C,
(d): 1100°C)

4. 結論

LNF を用いたセルは LSM の場合と比べて、高い発電性能を示した。これは、LNF の高い導電率とともに、放電時間経過による電解質と空気極の界面での接触抵抗の減少が起因し

たためと考えられる。分極測定結果は、測定時間に比例して過電圧が低下する傾向を示した。これは、空気極を構成する粒子間の接触性向上にともなう電極反応サイト増加に起因したと考えられる。長時間の発電状態においても、LNF の結晶相や微細組織に変化は見られず、作動温度での化学的安定性が高いことを確認した。約 1000 °C以上では、電極と電解質界面に燃料電池性能低下を引き起こす高抵抗相の La₂Zr₂O₇ が生成することを確認した。しかし、800 °C付近においては、La₂Zr₂O₇ 相の存在が検出できなかったことから、LNF が SOFC の低温動作において、高活性な電極性能を示す空気極材料であることを明らかにした。

【参考文献】

- 1) 田川博章, “固体酸化物燃料電池と地球環境”, アグネ承風社(1998), pp. 23-25.
- 2) R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai: *Solid State Ionics*, Vol. 124, pp. 281-288, (1999).