

固体酸化物燃料電池における La(Ni,Fe)O₃ 空気極の電気伝導性と相安定性

環境材料科学研究室 山田 裕介
指導教官 佐藤 一則

1. 研究背景

近年、エネルギーの大量消費、特に化石燃料の利用と人工化学物質の大量使用などによる大規模な環境汚染と生態系の破壊が地球の至る所で進行している。地球温暖化の原因となる大気中の二酸化炭素濃度の増加もその一つである。このような地球規模での問題を解決する手段として、現在の化石燃料を中心としたエネルギーシステムの見直しが考えられている。化石燃料の消費を抑制することで大気中に放出される二酸化炭素の発生量を抑え、副生する硫黄酸化物、窒素酸化物の放出量を減らすことができる。化石燃料を長期間使用できるということは、後世に貴重な燃料資源を残すことになり、資源有効利用の立場から重要である。化石燃料から質の高いエネルギーを効率よく取り出すことは、化石燃料の消費削減につながる。質の高いエネルギーとは、一般に他のエネルギーに変換しやすく、変換するときのエネルギー損失が極めて少ないものを示す。電気エネルギーはその代表である。化石燃料を効率よく他のエネルギーに変換する技術は、今まで開発されていた技術の延長線上にあるので、二酸化炭素の大気中への放出を問題とするのであれば、たとえ変換効率

が向上したとしても、代替エネルギーが開発されるまでの過渡的な意味しかない。しかし、人類が長い間、化石燃料を中心にエネルギー開発してきた歴史を元に戻すことはきわめて難しい。化石燃料に代わるエネルギー開発には、かなり長い時間を要するであろうから、結局は、化石燃料の変換効率向上が最も現実的かつ有効な方法である。また、変換効率の向上は、燃料消費量の削減だけでなく、同時に生成する硫黄酸化物、窒素酸化物などの削減、外界への廃熱減少などの効果も期待できる。

2. 研究目的

本研究では、各種初変システムの中で、最も発電効率が高い固体酸化物燃料電池 (SOFC) に注目した。SOFCの作動原理図を Fig.1 に示した。

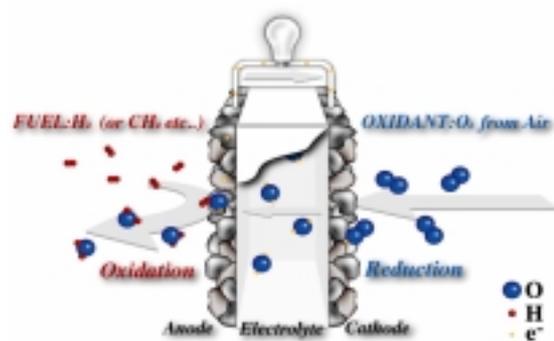


Fig.1 燃料電池作動概略図

これまで、1000 付近での高温型 SOFC については、数多く研究開発がなされてきた。しかしながら、高温作動は、電極の焼成や電極・電解質界面での相互拡散による材料上の問題を引き起こす。この問題の解決策として、SOFC の動作温度を下げるのが有効であると考えられる。低温動作化により、電極・電解質材料選択の幅が広がるなどの利点も挙げられる。しかし、電極・電解質中の電子・イオン伝導率の低下という問題点も生じる。したがって、SOFC 構成材料の導電率向上が非常に重要である。B サイトに Co イオンを含むペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) は、一般的な空気極材料の LSM よりも非常に高い伝導性を持つことで知られている。(ペロブスカイト酸化物の結晶構造を Fig.2 に示した)しかしながら、この材料の熱膨張係数は $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ($12.0 \times 10^{-6} K^{-1}$) よりも非常に高い ($22.0 \times 10^{-6} K^{-1}$)。SOFC において、熱膨張係数は、機械的性質を大きく左右するため、電解質材料とのマッチングが必要不可欠である。Co イオンを Mn や Fe イオンに置換することによって、この熱膨張問題を解決する研究もすでに進められている。これらの研究では、熱膨張係数が組成の関数として変化することを示している。つまり、 $La(Sr)CoO_3$ 中の Co 濃度の減少は、導電率の低下を意味する。したがって、異なる材料系の空気極材料の開発が必要である。 $LaNiO_3$ は、ペロブスカイト型の酸化物であり $LaNiO_3$ は室温

で非常に高い導電率を持っている。しかしながら、この材料は 850 以上で不安定であり、 K_2NiF_4 構造の La_2NiO_4 と NiO に分解する。それら、分解相の導電率は低く、SOFC 空気極材料の適用は困難である。本研究では、高い導電率とジルコニア電解質に近い熱膨張係数を示す、Ni を Fe イオンによって置換した、 $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (LNF) に注目した。LNF は、空気極材料として有望であるが、これまでに空気極として用いた報告はなく、その電極性能は明らかでない。以上のことから、本研究では LNF の SOFC 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。

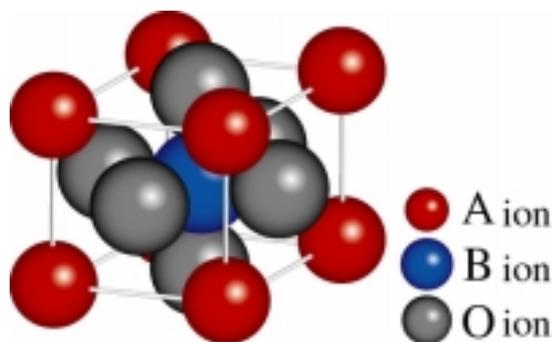


Fig.2 ペロブスカイト構造

3.実験方法

電解質ディスク SASZ (10 mol% Sc_2O_3 -1mol% Al_2O_3 -89mol% ZrO_2 , $t=0.52$ mm、15 mm) に燃料極として、Ni-SASZ スラリーを塗布し、1300 において 4 h 焼成した。空気

極は LNF または LSM スラリーを塗布し、1000 °C, 4 h 焼成した。Pt 集電極および Pt 参照極を取り付け評価用セルとした。

燃料ガスは Dry H₂ 100 ml/min を、酸化ガスは Dry O₂ 100 ml/min を供給した。試験温度は、850 °C とし電流電圧測定、過電圧測定、交流インピーダンス測定を行った。

2.結果

Fig.3 に LNF 空気極セルと LSM 空気極セルの放電特性から LNF 空気極は従来材料である LSM よりも非常に高い特性を示した。

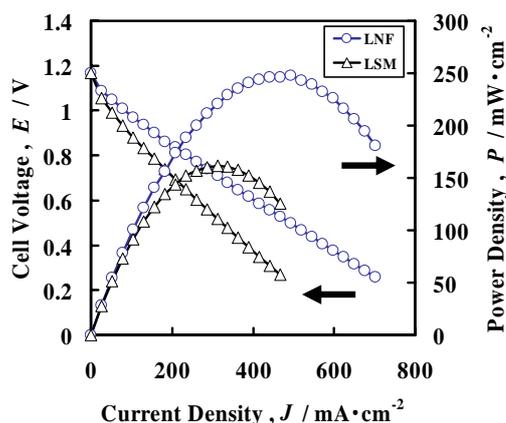


Fig.3 LNF 空気極セルと LSM 空気極セルの放電特性比較(800 mA/cm²)

図.3,4 は LNF 空気極の長期安定性を検討するため、放電性能および空気極性能の経時変化を検討した結果である。放電特性は通電開始から低下傾向を示し、同様に空気極性能も低下傾向を示した。ただし、本結果は、750 mA/cm² という非常に高い電流値で発電を行った場合の経時変化である。そこで、Fig.4,5 で示したセル性能およ

び空気極性能の低下に通電電流値の依存性があるか検討した。Fig.6 は単位時間当たりの空気極の分極電圧の変化を電流値依存性として測定した結果である。Fig.6 より、 J - V 曲線で示す 300 mA/cm² 付近に、拡散律速に起因すると考えられる電圧降下が確認できる。空気極における分極電圧の変化は、この領域で著しく増大した。

この領域では空気極と電解質の界面付近において、酸素の化学ポテンシャル、すなわち酸素濃度が非常に低くなっていることが考えられる。そこで低酸素分圧下における LNF の導電率および結晶相について検討した。

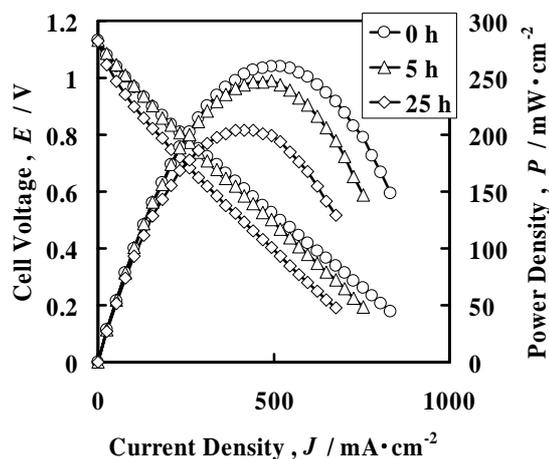


Fig.4 LNF 放電特性の経時変化 (850 mA/cm²)

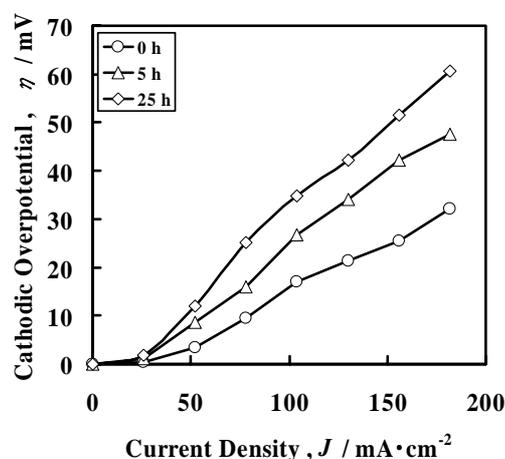


Fig.5 LNF 空気極過電圧の経時変化

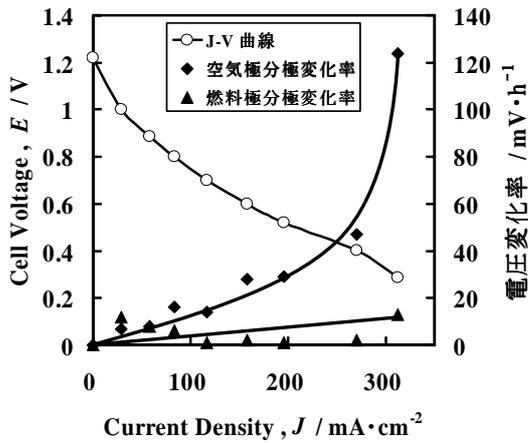


Fig.6 空気極分極電圧変化率と
J-V曲線の関係(850)

Fig.7 に LNF 導電率の酸素分圧依存性を示した。各雰囲気でのサンプル保持時間は 900 , 72 h とした。純酸素、大気雰囲気下では LNF の導電率は約 240 S/cm 程度でほぼ変化しないことが明らかになった。また、しかしながら酸素がほとんどない Ar 雰囲気下では導電率が3桁以上も低くなること明らかになった。

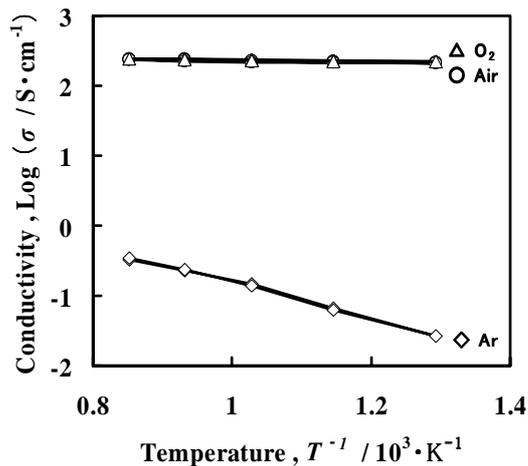


Fig.7 LNF 導電率の酸素分圧依存性

また、Fig.8、は大気雰囲気と Ar 雰囲気それぞれで熱処理を行った LNF の X 線回折パターンである。本測定結

果より、LNF は Ar 雰囲気下において LaFeO₃ を主成分とする相に分解することが明らかになった。

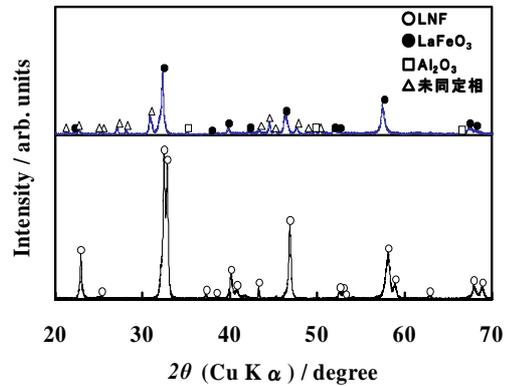


Fig.8 LNF 結晶相の酸素分圧依存性

3.結論

LNF 空気極をセルと LSM 空気極セルの放電特を比較し、LNF 空気極が LSM 空気極よりも酸素の還元反応活性が高いことを示した。長期発電後における、LNF 空気極の放電特性および過電圧の経時変化から、空気極反応抵抗の増大を示した。長期発電後における、LNF 空気極の放電特性および過電圧の経時変化から、LNF は酸素の拡散律速によって生じる濃度勾配によって分解が起きる可能性を示した。また、LNF は Ar 雰囲気下において分解し、導電率が大幅に低下することが明らかになった。以上の結果から、LNF 空気極性能は結晶構造の変化によって大きく影響を受けることが明らかになったが、実用運転状況下における性能劣化率は低く、SOFC 空気極として非常に高い性能を示す電極であることを明らかにした。