

La(Ni,Fe)O₃の空気極性能に及ぼす雰囲気酸素圧の影響

環境材料科学研究室 辻 資生

指導教官 佐藤 一則

1. 研究背景

近年、世界的な人口増加と経済発展にともない、エネルギーの消費量はますます増え続けている。現在、我々はエネルギーの大部分を化石燃料に頼っているが、これらの貯蔵量は有限で、今後のエネルギー消費の増大を考慮するとそれほど遠くない将来にエネルギー資源の枯渇という大問題に直面する。また、地球環境問題において化石燃料の大量消費は、二酸化炭素などの温室効果ガスによる地球温暖化や、化石燃料を燃やすことで生じる窒素酸化物、硫黄酸化物による環境汚染などの問題が生じる。

これらの問題を解決するための対策として、自然エネルギー、たとえば太陽電池、風力発電、地熱発電、バイオマス(生物資源)などへの転換があげられる。しかし、エネルギー密度の低さ、供給の不安定さ、コスト高などから本格的な利用にはまだしばらく時間がかかる。そこで、貴重な化石燃料を節約しつつ最大限有効に利用するため、燃料電池の実用化・普及が急がれている。

燃料電池は電気化学反応によって、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変えて電気を起こすため、エネルギーの損失が少なく発電効率は非常に高い。また、化学反応で電気を起こすため、出力規模の大小にかかわらず、一定の高い効率が得られることも特徴です。さらに、電気を生み出す過程で熱を発生するため、コージェネレーション発電システムによっ

て総合エネルギー効率を約 80%にまで高めることができる。発電燃料として、水素を含む炭化水素系の化石燃料や下水処理などで発生するバイオガスなどの未処理資源を直接燃料電池の燃料に利用することもできる。

燃料電池システムの導入は、発電設備の少ない開発途上国においてとくに有効である。今後ますますエネルギー需要の高くなるこれらの国では、大型火力発電所を建設するのではなく、はじめから必要な地域に必要な規模の燃料電池システムを配備していく方が、資源の有効利用の面からも大きな成果が期待できる。

2. 研究目的

本研究では、各種発電システムの中で、もっとも発電効率の高い固体酸化物燃料電池 (SOFC) に注目した。SOFC の動作原理を Fig.1 に示した。

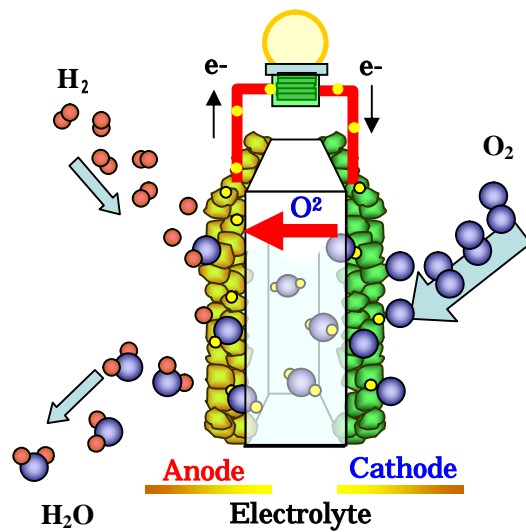


Fig.1 燃料電池作動概略図

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、高温作動において、エネルギー変換効率は向上するが、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。ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)における組成不定比性と異種イオンの固溶は、電子伝導性あるいはイオン伝導性を支配する。SOFC 用の空気極材料として、高い導電性、気相酸素に対する還元能、および電解質の熱膨張率との適合性が、ペロブスカイト型酸化物に要求されている。 $LaNiO_3$ 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、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、高い導電性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) に着目した。(LNF の結晶構造を Fig.2 に示した) 空気極材料として有望な可能性を持つ LNF だが、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 結

晶相の熱化学的安定性と導電率に及ぼす酸素分圧の影響を評価することを行った。また、LNF の SOFC 空気極での発電時における雰囲気酸素分圧が LNF 空気極性能に及ぼす影響について、放電特性・空気極過電圧測定を行うことで電極性能評価を検討した。

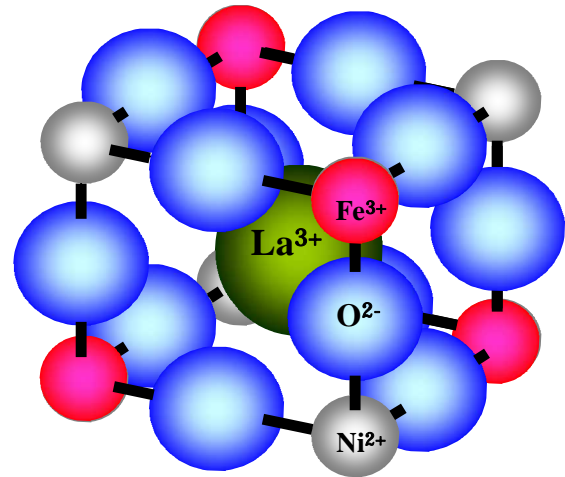


Fig.2 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ の

ペロブスカイト構造

3. 実験方法

3-1 多孔質 LNF 厚膜試料測定

多結晶アルミナ (Al_2O_3) 基板上にスラリー化した LNF を塗布後、1000、4 h で焼成を行った厚膜試料を測定用に用いた。測定温度 900 とし、Ar 雰囲気における導電率測定は直流四端子法を用いて行った。

3-2 LNF 空気極セル発電試験

測定するセルは、電解質としてイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いた。燃料極には Ni-SASZ (10 mol% Sc_2O_3 -1 mol% Al_2O_3 -89 mol% ZrO_2) を用い、空気極として LNF (1000、4 h 焼成) を用いた。運転温度は 850 とし、燃料ガスとして H_2 (20 cm^3/min)、酸化ガスと

して O_2 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) を用いた。空気極における酸素濃度依存性を検討するため酸化ガスを Ar で希釈し、 O_2 濃度が 100 vol.% から 2 vol.% の範囲における放電特性評価および電流遮断法による過電圧測定を行った。また、低酸素濃度下における熱化学的安定性を検討するため、空気極酸素濃度を 2 vol.% とし、外部回路に電流を取り出した状態での経時変化を観察した。

4. 結果

4-1 厚膜試料

Fig.3 に Ar 雰囲気 900 における、LNF 導電率の経時変化を示す。実験炉内の雰囲気を大気雰囲気から Ar 雰囲気に変化させた直後を時間軸の 0 h とした。LNF 導電率は、雰囲気を Ar に変更することによって著しく低下した。

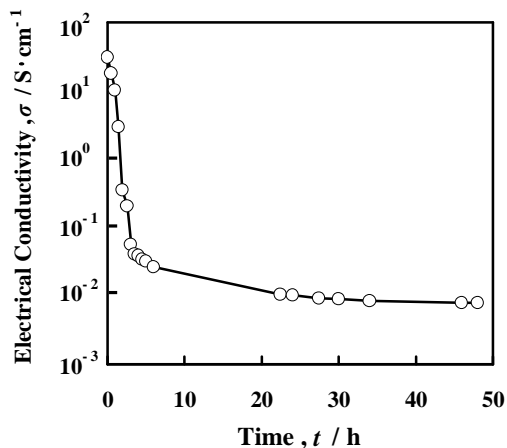


Fig. 3 Ar 雰囲気における
LNF 導電率経時変化

また、Ar 雰囲気において導電率測定を行ったサンプルに対して XRD 測定を行った。Fig. 4 (a) の回折パターンは未処理の LNF 結晶相、Fig. 4 (b) の回折パターンは Ar 雰囲気に保った試料の回折パ

ターンを示す。本結果より、LNF は Ar 雰囲気下において $LaFeO_3$ を主成分とする相に分解することが明らかとなった。

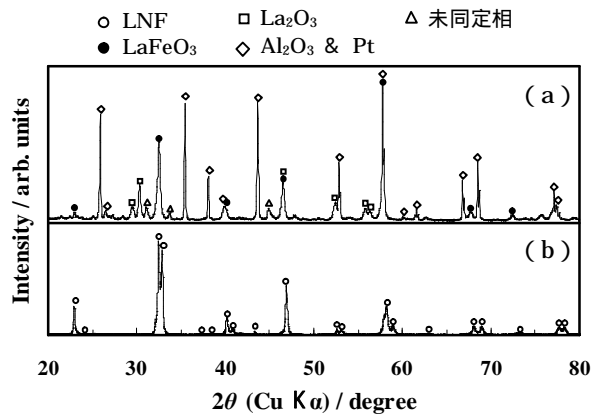


Fig. 4 導電率測定前後における XRD パターン

4-2 LNF 空気極反応特性

Fig. 5 は、発電性能を示す端子電圧—発生電流密度の関係において、空気極に供給する反応ガス中の酸素濃度が及ぼす影響を示す。Fig. 6 には、この関係から求めた発生電力密度に及ぼす酸素濃度の影響を示す。これらの結果は、酸素濃度の増大が単セル燃料電池の性能を高めることを示している。しかしながら、Fig. 7 に示した空気極過電圧に及ぼす酸素濃度の影響は、発生電流密度によって異なることが明らかとなった。

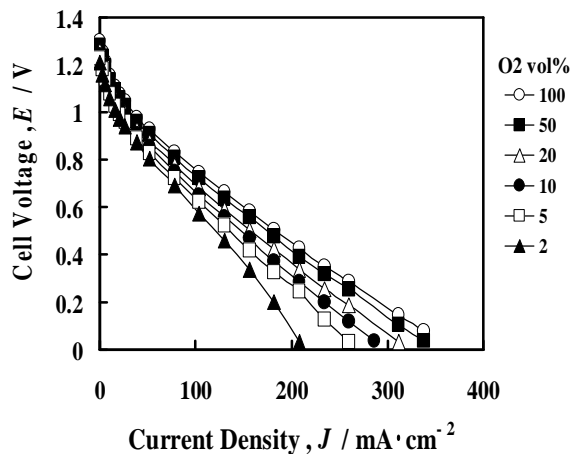


Fig.5 J - V 特性の酸素分圧依存性 (850)

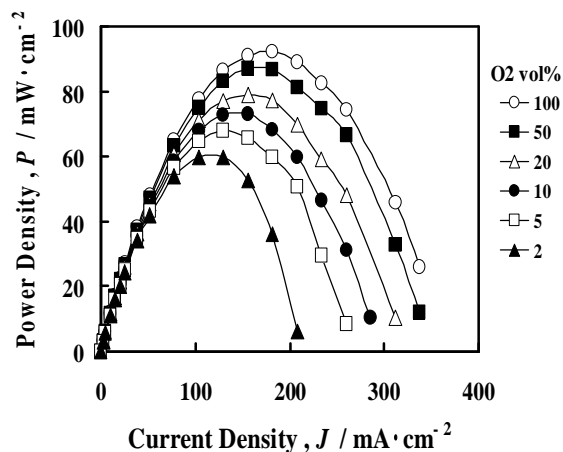


Fig. 6 J - P 特性の酸素分圧依存性 (850)

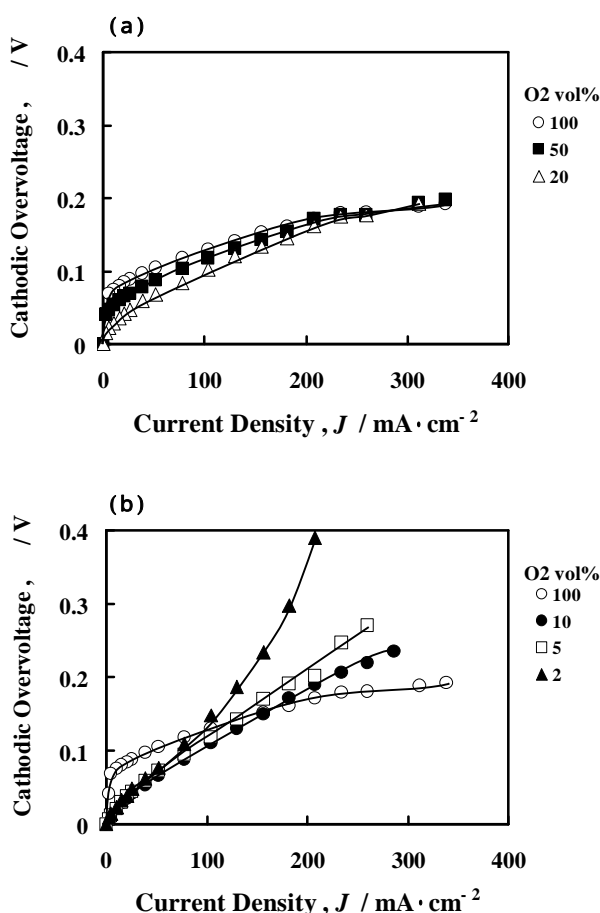


Fig. 7 空気極過電圧の酸素分圧依存性

電流密度が約 20 mA/cm^2 以下の場合には、活性化過電圧は酸素濃度減少とともに減少した。この結果は、Figs. 5, 6 に示した発電結果と対応しないことから、燃料極において発生する活性化過電圧に空気極における酸素ポテンシャルが影響

をおよぼす可能性が考えられる。一方、電流密度が約 100 mA/cm^2 以上の場合には、供給酸素濃度に応じた濃度過電圧の影響が現れ、発電結果と対応する関係を示した。

濃度過電圧の影響が顕著に現れた 2 Vol.%の供給酸素濃度において、過負荷状態 (0.2 V , 約 180 mA/cm^2) が発電性能の及ぼす影響を検討した。約 12 時間の過負荷状態では、本燃料電池性能にほとんど影響をおよぼさないことを見いだした。この結果は、過負荷状態においても発生する空気極過電圧は、LNF の化学的安定性を損なわずに空気極性能を維持できことを示している。

電気伝導率 (導電率) に及ぼす雰囲気酸素圧の影響を検討した結果、LNF における電荷移動キャリアは主に電子であることを明らかにした。雰囲気酸素圧の減少にともなって LNF の導電率は減少するが、燃料電池空気極に必要な導電率を有し、活性化過電圧および抵抗過電圧に与える影響が少ないことを示した。しかしながら、発生する活性化過電圧に対して空気極と電解質の界面における酸素ポテンシャルが、大きな影響をおよぼすことを明らかにした。

5. 結論

LNF は SOFC の空気極材料として、化学的に安定であり優れた発電性能をもたらすことを示した。空気極過電圧と発電特性に対する供給酸素濃度の影響を検討した。その結果、LNF の高い導電率が、空気極、電解質、および気相の三相界面における酸素還元反応あるいは電荷移行反応の反応素過程に影響を及ぼすために生じた結果であると考察した。