

La(Ni,Fe)O₃空気極の熱化学的安定性と燃料電池特性

環境材料科学研究室

05582990 田口 博章

指導教員 佐藤 一則

1. 研究背景

近年、エネルギーの大量消費や人工化学物質の大量使用などによる大規模な環境汚染、および生態系の破壊が地球のいたるところで進行しており、地球規模の環境問題が真剣に検討されている。特にエネルギーは、人類社会における活動の源泉であり、人類社会の発展は、エネルギー消費の不断の増大とともに築かれてきた。地球の温暖化の原因の一つとして、化石燃料の消費による炭酸ガスの増加が緊急かつ長期的な課題となっている。このような地球規模での問題を解決するための手段として、現在の石油を中心としたエネルギーシステムを見直す必要がある。先進国の大都市において、単位面積当たりのエネルギー消費量が気象条件にまで影響を及ぼすようになっており、環境保全の観点や資源の有効利用の立場からもエネルギーの利用効率を高めることは非常に重要である。

化石燃料から効率よく質の高いエネルギーを取り出すことは、化石燃料の消費量の削減だけでなく、後世に貴重な化石燃料資源を残すことに大いに貢献する。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、変換の際に起こる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格と言える。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などの有害物質による大気汚染の抑制、外界への廃熱減少などの効果が期待できる。燃料電池や、超高压ガスタービン、クリーンエネルギー自動車などがこれにあたり、技術開発が盛んに行なわれており、特に燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換が可能のため、高い関心が寄せられている。

2. 研究目的

本研究では、燃料電池の中で最も発電効率が高く、炭化水素燃料の内部改質が可能な固体酸化物燃料電池(SOFC)に注目した。SOFCの動作原理を図.1に示す。

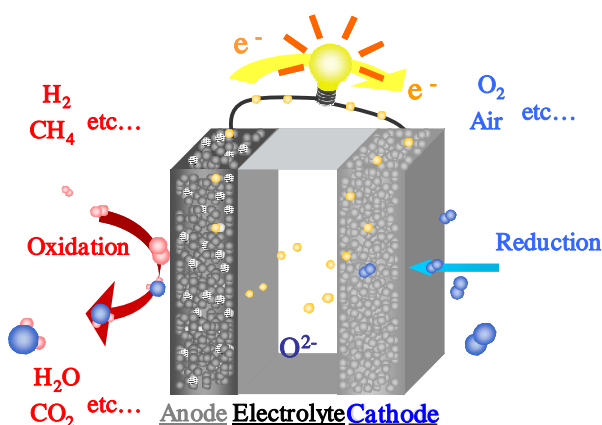


図1 SOFCの動作原理

これまで、1000 付近の高温で動作する SOFC については、数多く研究開発がなされてきた。しかし、高温動作において、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が、同時に電極・電解質中の電子伝導性およびイオン伝導性の低下が生じる。したがって、SOFC 構成材料の電子・イオン伝導性向上が非常に重要である。結晶格子中の B サイトに Co イオンを含むペロブスカイト型酸化物の La_{0.6}Sr_{0.8}CoO₃ (LSC)は、一般的な空気極材料である(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO₃ (LSM)よりも

非常に高い伝導性を持つ。しかし、この材料の熱膨張係数は、LSM($12.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)よりも非常に高い値である(LSC: $20.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。SOFCにおいて、熱膨張係数は機械的性質を大きく左右し、電解質材料とのマッチングが必要不可欠であることから、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が進められている。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、LSC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。

LaNiO₃ はペロブスカイト型の酸化物であり、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°C 以上で不安定であり、K₂NiF₄ 構造のLa₂NiO₄ 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。Chiba らは、Ni を Fe イオンによって置換したLa(Ni_{1-x}Fe_x)O₃ (LNF) が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ことを報告した¹⁾。このように、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ほとんどなく、LNF 空気極に関する電極反応機構は明確でない。

以上のことから、本研究では、LNF 結晶相の電子伝導性及び相安定性に対する雰囲気酸素分圧の影響評価を行った。また、LNF 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、空気極過電圧測定および交流インピーダンス測定による界面抵抗の測定を行い、従来材料である(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO₃ と比較し評価を行った。さらに、LNF と SDC 電解質を用いた複合化によって、発電性能の向上を試み、放電特性、空気極過電圧測定、界面抵抗測定を行うことで、電極性能評価を検討した。

3.実験方法

測定するセルは、電解質に直径 ϕ 15 mm、厚さ $t=0.3$ mm のニッカトー社製、イットリア安定化ジルコニア (8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ))を用いた。セルの外略図を図 2 に示す。燃料極には NiO(ナカライテクス・純度 99.9%) 粒子と YSZ(東ソー株式会社:TZ-8Y)粒子を重量比 6:4 で秤量した粉末をエチルセルロース(日新化成・STD-100)を適量加え調製したスラリーを用い、テープキャスト法を用いて塗布した後、大気雰囲気中 1300 °C、4 h で焼成した。

空気極として LSM、LNF 粉末と空気極用バインダーを 2:1 の重量比で調製したスラリーを用いた。複合化空気極には、LSMとYSZ粉末を 7:3の重量比、LNF と SDC 粉末を 5:5 の重量比で調製したスラリーを用いた。燃料極と同様にテープキャスト法を用いて、空気極スラリーを塗布した後、1000 °C、4 h (LNF-SDC の場合 1100 °C、4 h、LSM および LSM-YSZ の場合、1200 °C、4 h) で焼成した。

燃料ガスとして H₂ を 20 cm³/min で供給し、酸化ガスとして O₂ と Ar の混合ガスの総流量が 100 cm³/min となるようにマスフローコントローラ制御を行い測定装置に供給した。運転温度は、850 ~ 750 °C の間で変化させ、温度間隔は 50 °C とした。放電特性と電流遮断法による過電圧測定、交流インピーダンス測定を行い両空気極の評価を行った。また、空気極の劣化および分解挙動の有無を見るため、低酸素分圧下における空気極分極電圧経時変化測定による評価を行なった。

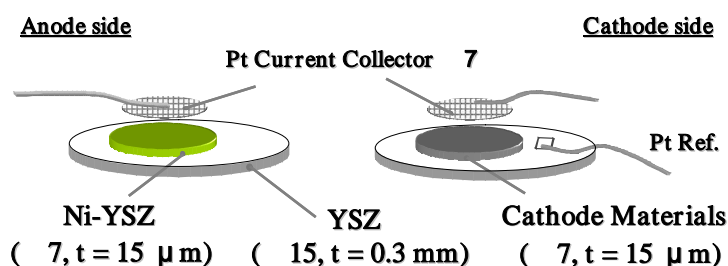


図 2 測定セル外略図

4. 結果

初期発電特性(従来材料との比較)

図 3 に 850 °C における LNF 空気極および LSM 空気極を用いたセルの発電特性を示す。LNF を空気極セルの最大電力密度は $165 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ で、LSM 空気極セルよりも最大電力密度で 60%程度高い電力密度を示した。図 4 には、850 °C における空気極過電圧(反応抵抗成分)測定結果を示す。LNF 空気極セルの空気極過電圧は、LSM と比較し電流密度 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 付近において、1/3 程度に低減させる結果を示した。

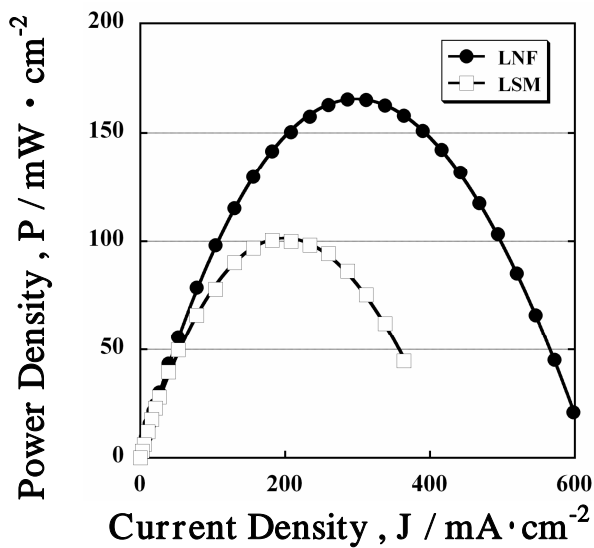


図 3 放電特性比較(J-P 曲線)

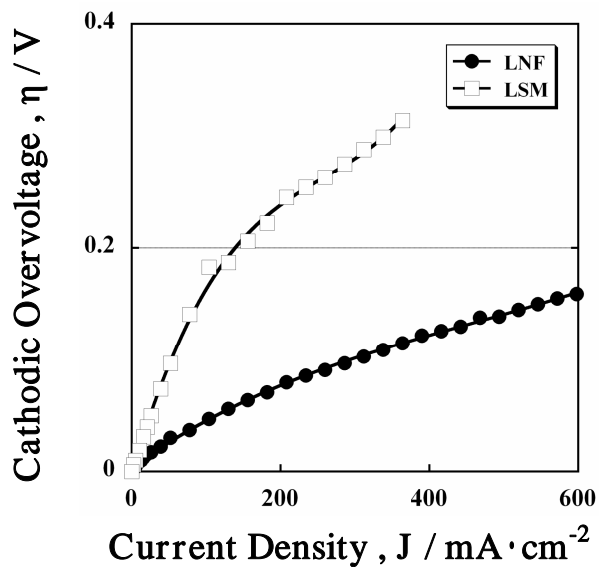


図 4 空気極過電圧比較

発電性能に及ぼす雰囲気酸素分圧の影響

図 5(a),(b)に LNF および LSM の 750 °C における各酸素分圧下でのインピーダンス測定結果を示す。酸素分圧の低下に伴い、LSM の界面抵抗は増加する傾向を示したが、LNF では逆に低下した。

図 6 に LNF 空気極を用いたセルの 850 °C における各酸素分圧下での交流インピーダンス測定結果を示す。LNF の界面抵抗は、2 Vol%O₂ が最も高く、以下 5、100、20 Vol%O₂ の順に活性化過電圧が低くなっていくことを示した。

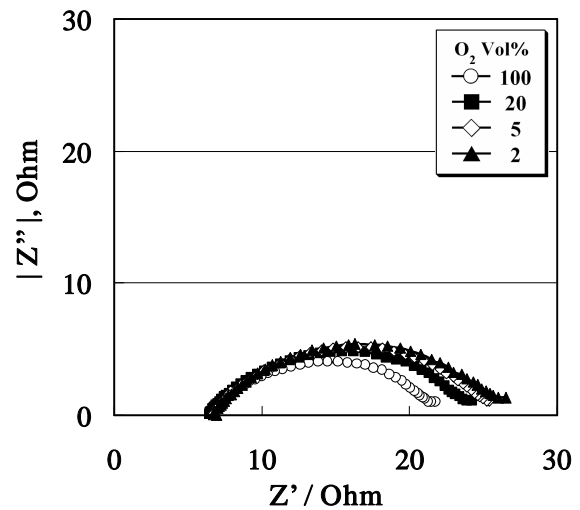


図 5(a). LSM のセル界面抵抗の酸素分圧依存性(750 °C)

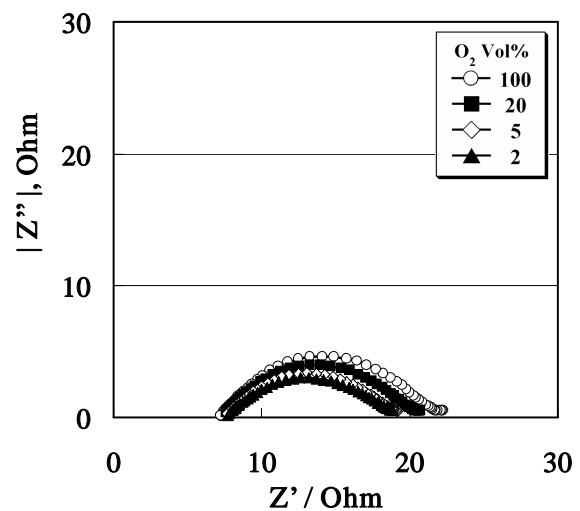


図 5(b). LNF のセル界面抵抗の酸素分圧依存性(750 °C)

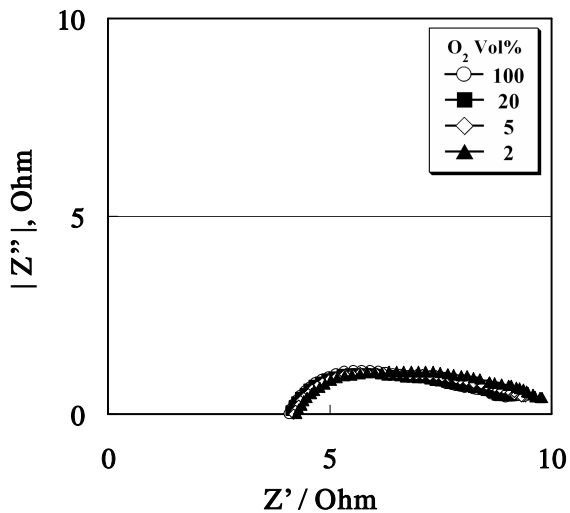


図 6 LNF のセル界面抵抗の酸素分圧依存性(850)

低酸素分圧下における分極電圧の経時変化

空気極の劣化および分解挙動を検討するため、高負荷(250 mA・cm⁻²、初期端子電圧が 0.2 V)、2 Vol%O₂ の低酸素分圧下における空気極 - 参照極間(C_w-C_R)電圧の経時変化測定結果を図 7 に示す。測定開始後から空気極 - 参照極間電圧は降下し、開始後 15 h の間は著しい性能向上の挙動を示した。60 h 以降ほぼ一定の分極電圧を示した。

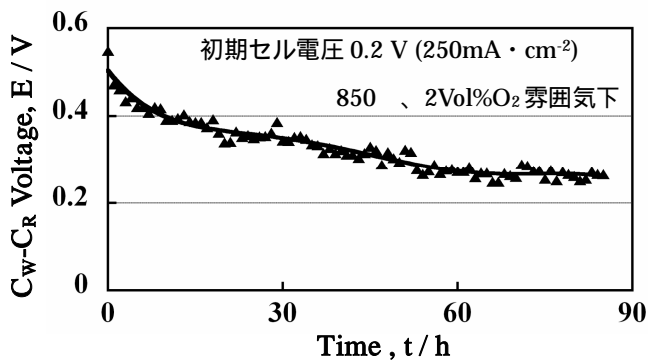


図 7 低酸素分圧下の空気極 - 参照極間電圧の経時変化

空気極材料の複合化

図 8 に LNF と LNF-SDC、LSM および LSM-YSZ 空気極を用いたセルの 850 における放電電流密度と電力密度の関係を示す。複合化を図ることで発電性能は大幅に向上し、LNF-SDC 複合化電極を用

いたセルの最大電力密度は、210 mW・cm⁻²を示し、LSM-YSZ 複合化電極は 130 mW・cm⁻²であった。両空気極共に、複合化を図ることで最大電力密度が約 30%程度向上することを示した。図 9 には、850 における空気極過電圧(反応抵抗成分)測定結果を示す。LSM と比較し LSM-YSZ 複合化空気極は電流密度 350 mA・cm⁻²付近において、40%程度、低減させる結果を示した。LNF の場合、LNF-SDC 複合化空気極と比較し電流密度 600 mA・cm⁻²付近において、70%程度、低減させる結果を示した。

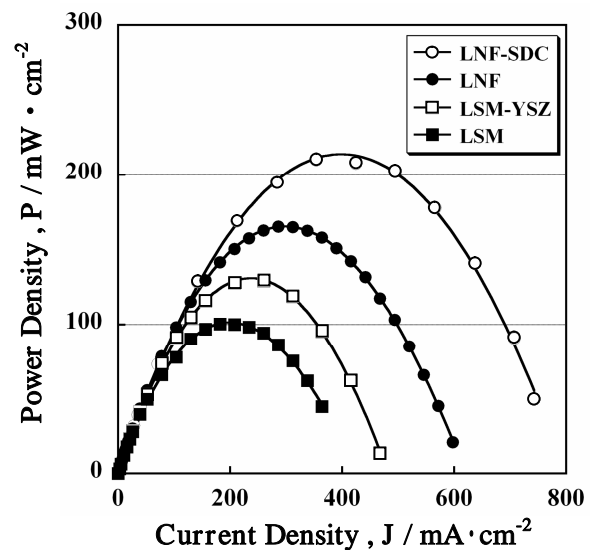
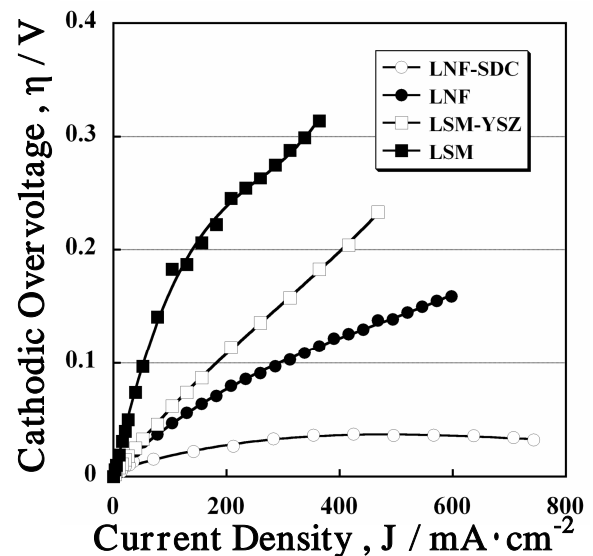


図 8 850 における放電特性比較(J-P 曲線)



5. 考察 図 9 空気極過電圧比較

初期発電特性(従来材料との比較)

LNF 空気極の電子伝導性は、今回比較対象とした従来材料である LSM より 3 倍程度高い。空気極性能は、ガスを透過しやすい多孔質組織の状態における電子伝導性および電解質との界面における電荷移動によって支配的される。本実験で用いたセルは、空気極材料以外の電解質、燃料極、集電体および測定リード線、同一条件としているため、空気極材料の導電性向上が、発電性能向上に寄与したものと考えられる。直流抵抗成分を除いた過電圧は、酸化還元反応における反応抵抗過電圧を反映する。LNF 空気極過電圧は、全ての電流領域において LSM 空気極過電圧より顕著に低い値を示した。これらの結果から、LNF 空気極は従来 of 空気極材料である LSM よりも、高い電極反応活性を持つことを示している。

発電性能に及ぼす雰囲気酸素分圧の影響

750 において LNF 空気極は、酸素分圧の低下に伴い、活性化過電圧およびセル界面抵抗が低下した。LSM 空気極とは、逆の傾向を示した。空気極反応と雰囲気酸素分圧の関係をセル界面抵抗測定によって調べると、酸素分圧の低下と共に、円弧が次第に大きくなり、新たに低周波側に円弧が現れる²⁾。セルの界面抵抗を示す Cole-Cole プロットは、酸素分圧が変わっても常に一定値として得られる円弧(電極界面導電率 σ_E)と、高温の低酸素分圧下において生じる界面導電率 σ_{Eg} からなる。高温になるほど、反応速度が大きくなるが、酸素分圧の減少に伴い、気相から供給される酸素の絶対量が減り、空気極における酸素分子の気孔内拡散が支配的となる²⁾。雰囲気酸素分圧の低下に伴う、LSM のセル界面抵抗と活性化過電圧の増加は、この要因が支配的であると考えられる。しかし LNF の場合、気相の酸素分圧低下に伴い、格子中の酸素が気相に脱離し、成分が増加すると考えられる。 Fe^{3+} が、 Fe^{2+}

へと価数変化し、Fe イオンの平均酸化数の減少に伴う電子密度増加が起こると考えられる。この状態変化により、反応場での O_{ad} への電子授受が容易となるため、反応抵抗を低減させたと考えられる。低温の 750 では、酸素分圧の低下に伴う還元能の向上が、界面導電率 σ_{Eg} を上回り、見かけ上の全抵抗値が低下したと考えられる。しかし、より高温の 850 においては、2~5 Vol% O_2 の低酸素分圧下で、活性化過電圧が増加していく結果を示した

850 の動作時では、電極反応速度が高く、界面抵抗の値は小さくなる。また、酸素分圧の低下に伴う気孔拡散は温度に依存しないため、 σ_{Eg} の値は、750 の時と変わらない。そのため、 σ_{Eg} が還元能の向上に伴う σ_E の低下を上回り、高温の界面抵抗および活性化過電圧が増加したと考えられる。

低酸素分圧下における分極電圧の経時変化

空気極の空気極 - 参照極間電圧の開始 ~ 15h までの経時変化に伴う空気極 - 参照極間電圧の低減は、酸素還元反応の活性点の増加によるものと考えられ、時間経過に伴い、電極の焼結が進行し電解質との接触性が向上したためと考えられる。また、燃料電池に流れる電流値から求めた使用酸素率は供給ガスの 16.7%の酸素を占め(大気雰囲気下での利用率は 1.67%程度)、酸素利用率が高い高負荷・低酸素分圧下においても、三相界面下での電極分解は進行せず、一定した発電性能を示す有効な空気極材料であることを示した。

空気極材料の複合化

図 8 の結果から両空気極材料共に、複合化によって放電特性が向上していることが分かる。本実験で用いたセルは、空気極材料以外の電解質、燃料極、集電体および測定リード線、同一条件としているため、空気極の電解質材料との複合化に伴う三相界面の増加が、発電性能の向上に寄与したと考えられる。

図 9 の空気極過電圧測定結果では、LSM および LNF 空気極の顕著な違いが見られた。直流抵抗成分を除いた過電圧は、酸化還元反応における反応抵抗過電圧を反映する。LSM 空気極および LNF 空気極は、複合化に伴って、全ての電流領域において空気極単体の過電圧より顕著に低い値を示した。LSM 複合化電極は、YSZ 電解質粉末と LSM 空気極粉末を混合することで、界面の接合性が向上する。また焼成時における空気極粒子の凝集が抑制され、電極表面積が増加する。これらの要因が反応抵抗の大幅な低減に至ったと考えられる。LNF-SDC 複合電極も、同様の効果による発電性能の向上が言えるが、LNF の複合化に伴う性能向上の効果は LSM より大きい。これは、LNF 空気極の複合化に、YSZ 電解質に比べイオン導電性が高い SDC 電解質粉末を用いているためであると考えられる。図 10 に各空気極と電解質材料の比導電率を示す。SDC 電解質は、温度上昇に伴い、電子伝導性が出現し、混合伝導酸化物へと変化する。電解質に使用する場合、イオン輸率は重要な要素になるが、空気極では、混合伝導性が求められるため、電解質材料の導電性向上および電子伝導性の出現が、空気極過電圧の低下に至ったと考えられる。

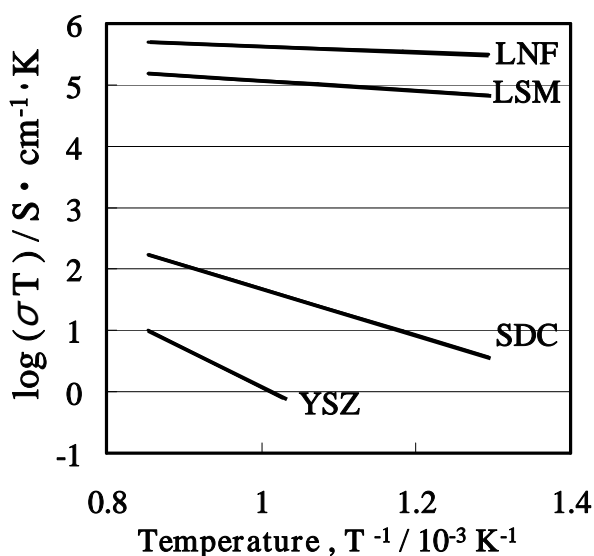


図 10 各空気極と電解質材料の比導電率¹⁻³⁾

6. 結論

LNF 空気極セルおよび LSM 空気極セルにおける放電特性、空気極過電圧およびセル界面抵抗測定結果を比較した。この結果から、LNF 空気極が、LSM 空気極より高い酸素還元反応活性を持つことを示した。さらに、LNF 空気極セルおよび LSM 空気極セルの雰囲気酸素分圧依存性測定結果から、LNF 空気極と LSM 空気極の活性化過電圧および界面抵抗に寄与する酸化物イオン導電性のメカニズムの違いを明らかにした。また、高負荷 2 Vol%O₂ の低酸素分圧時の経時変化測定結果より、酸素利用率 16.7%においても、界面付近の空気極分解による性能劣化は発生せず、一定した発電性能を示す有効な空気極材料であることを示した。

LNF および LNF-SDC、LSM および LSM-YSZ 空気極を用いたセルの発電特性測定および過電圧測定結果より、電解質材料との複合化を図ることで、セル性能が向上することを示した。

以上の結果から、LNF の空気極は、雰囲気酸素分圧の影響を受け、従来の電極材料とは異なる酸化物イオン導電性のメカニズムを持つことを明らかにした。さらに、高負荷、低酸素分圧下での酸素利用率 16.7%という過酷な運転状況下においても、分解に伴う性能の低下は発生せず、SDC 電解質粉末との複合化により発電性能が向上する非常に高い性能を示す電極であることを明らかにした。

7. 参考文献

- 1) Reiichi Chiba, Fumikatsu Yoshimura and Yoji Sakurai, *Solid State Ionics* **124** (1999) 281-288.
- 2) 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. 151, pp. 230-233.
- 3) R. D. Sanchez, M. T. Causa, A. Caneiro and A. Butera, *Phys. Rev.* **54** (23) (1996) 16575.