

ランタンニッケル鉄酸化物の空気極性能に及ぼす雰囲気酸素の影響

環境材料科学研究室

07530786 佐々木信之介

指導教員 佐藤一則

【緒言】

本研究では、低温動作可能な固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 開発を目指した。新規空気極材料として低温でも高い電子伝導性を示す $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) に着目した。LNF 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し、低温でも高い電子伝導性を持つ材料として、従来の空気極材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM) よりも高い電子伝導性を示すことから SOFC の空気極に適している。一方、燃料電池動作時において低酸素濃度に対する化学的不安定性などが、燃料電池性能に及ぼす影響は明らかではない。LNF は、これまでに雰囲気酸素濃度の低下に伴い、相分解および導電率低下を示し、これらが発電試験時に、空気極と電解質との界面付近での酸素ポテンシャル低下に伴う空気極性能低下が問題となっていた。したがって、本研究では LNF の温度と雰囲気酸素濃度に対する空気極性能の関係を検討した。

【実験手法】

酸素濃度電池測定に用いる LNF ディスクを作製した。溶液を用意し、LNF と混合してスラリーとし、約 12 時間、室温にて大気中で乾燥した。得られた粉末試料を一軸加圧成形にて ϕ 16 mm、 $t = 0.5$ mm 程度に成形した後、1400°C、24 時間焼成し、そのまま 1000°C に下げ、48 時間焼成を行い作製した。

作製したセルを 500 ~ 850°C の温度範囲でカソードガスに O_2 、アノードガスに Air を用いて測定した。

燃料電池測定に用いるセルは、LNF スラリーを

直径 15 mm、厚さ 0.5 mm の 8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 ディスク片面に塗布し、1000°C、4 時間で焼成したものを空気極とした。燃料極は、Ni-YSZ (質量比 6:4) スラリーを作製し、1300°C、5 時間で焼成したものを測定に用いた。燃料極については、水素還元によりサーメット燃料極を得た。

作製したセルを 850°C において低酸素分圧と高酸素分圧で測定を開始し、それぞれを比較した。

【結果と考察】

LNF は大気雰囲気下、1000°C、4 時間アニール処理することで X 線回折ピークがシャープになり、ピーク分離が明瞭となっていることが確認できた。このアニール処理を行うことで結晶性が向上し、高温および低酸素濃度下で焼成した場合に LNF 結晶相の熱的安定性が向上した。

LNF 空気極の初期酸素濃度を変え、酸素濃度依存性と低酸素濃度における履歴効果を放電特性、空気極過電圧およびセル界面抵抗測定により評価した。

図 1 と図 2 に示す結果から、初期酸素濃度の差により過電圧値は大きく異なった。これは、低酸素濃度における SOFC 運転時の空気極では、電極内および三相界面まで十分酸素が供給されないため、セル性能が低下したと考えられる。また、経時変化および雰囲気酸素濃度がセル性能に及ぼす影響を検討したところ、セル性能の低下には、空気極 / 電解質界面付近の LNF 格子中の酸化物イオンが消費されることによる界面付近での LNF 結晶相不安定化による劣化、また、それによる電子移動度の低下が要因であると考察した。

LNF 空気極と LSM 空気極における放電特性、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 空気極の方が LSM 空気極より、酸素濃度低下による低下率は低く、また、電極活性および電荷移動反応速度が高いことを示した。さらに、LNF 空気極および LSM 空気極の雰囲気酸素濃度依存性測定結果から、LNF 空気極および LSM 空気極の SOFC における空気極反応メカニズムは異なることを示した。LSM 空気極は混合伝導性が支配的なため、電極表面や電極層中でも酸化物イオンを生成して移動するが、図 3 から明らかになるように LNF 空気極は電子伝導性が支配的であるため、ほぼ三相界面だけで電極反応が起こり、酸化物イオンを生成して直接電解質へ移行する。そのため、気相の酸素濃度、LNF / YSZ 界面における三相界面の確保は重要である。

以上の結果から、LNF 空気極は、雰囲気酸素濃度の影響を受けることに加え、従来の混合導電性を示す空気極材料とは異なる反応メカニズムを持つことが明らかになった。

【結論】

LNF は従来材料である LSM と比べて、より低い動作温度において高い空気極性能を有し、雰囲気酸素濃度変化に対して十分な耐性を有する。雰囲気酸素濃度減少にともなうセル性能の低下は、空気極と電解質の界面において気相酸素からの酸化物イオンの電解質への供給量が不十分となるため、この界面近傍の LNF 結晶相不安定化による空気極性能低下が要因となる。しかし、十分な気相からの酸素供給が維持されれば安定した発電が可能である。LNF は、SOFC に最も重要な電子伝導性が支配的であり、三相界面におけるスムーズな電荷移行反応が空気極として高い性能をもたらすことを示した。

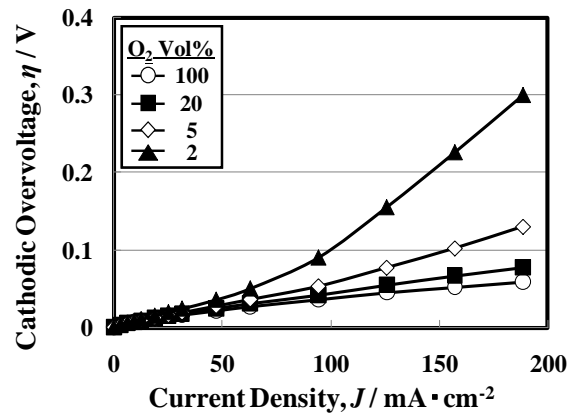


図 1 高酸素分圧から測定を開始した空気極過電圧の酸素分圧依存性 (LNF, 850°C)

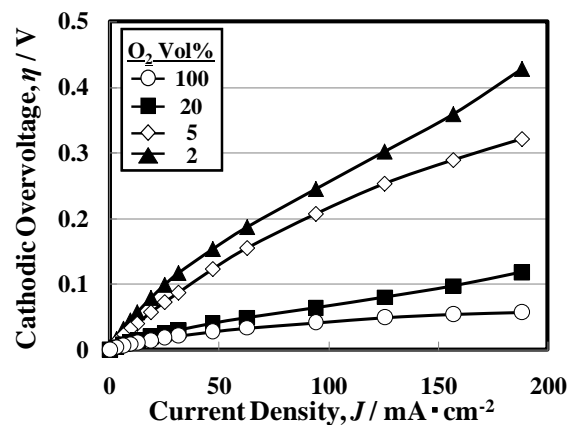


図 2 低酸素分圧から測定を開始した空気極過電圧の酸素分圧依存性 (LNF, 850°C)

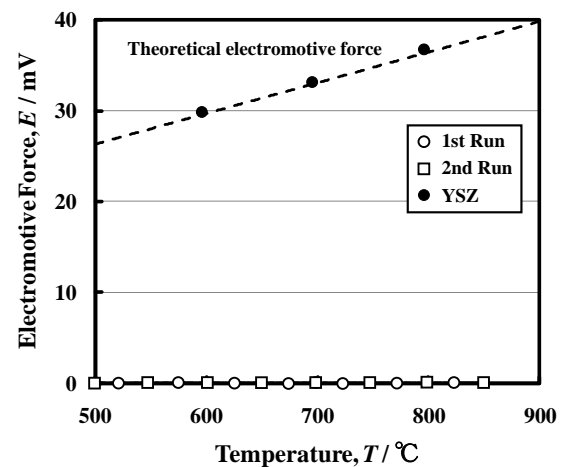


図 3 酸素濃淡電池による LNF の起電力 (Air, Pt / LNF / Pt, O₂)