

# 固体酸化燃料電池空気極用のランタンニッケル鉄酸化物における酸素不定比性とカソード還元反応の関係

環境材料科学研究室 学籍番号:09511583 小口 達也

指導教員:佐藤 一則

## 【緒言】

固体酸化燃料電池 (SOFC) の重要な構成要素である空気極材料において、 $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_{3-8}$  (LNF)は、従来材料である $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$  (LSM)よりも高い電子伝導性を示し、SOFCの空気極に適することが近年見出された。しかし、燃料電池動作条件におけるLNFの酸素不定比性がカソード反応(気相酸素の電気化学的還元反応)に及ぼす影響は明らかでない。外部回路への放電電流密度増大に伴いカソード過電圧が増大した際、三相界面における電解質への酸化物イオン供給能を低下させ、LNF格子中の酸素欠陥が増加する可能性がある。これに伴う格子 $\text{Fe}^{3+}$ イオンの還元がLNF結晶相の不安定化をもたらし、空気極性能低下の要因となっていると考えられる。しかし、LNFの酸素不定比性と格子( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )イオンの定量的な関係が不明であった。本研究では、ヨウ素滴定法により格子鉄イオンの価数と酸素欠陥量を決定し、酸素不定比性とカソード還元反応の関係を解明することを目的とした。

## 【実験方法】

発電試験のセル作製手順は、Ni-YSZ(6:4)スラリーを直径15 mm、厚さ0.5 mmの8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ディスク片面に塗布し、1300°C、5時間で焼成したものを燃料極とした。空気極は、LNFスラリーを作製し、1000°C、4時間で焼成したものを空気極とした。完成したセルを850°Cにおいて低酸素濃度による経時変化を測定した。

ヨウ素滴定に用いた試料は、異なる雰囲気酸素濃度(Ar雰囲気, 20 vol%, 100 vol%)において850°C、10、24 hの加熱処理を行ったLNF粉末を用いた。LNF試料粉末を、ヨウ化カリウムを含んだ塩酸に溶かした。指示薬としてでんぷんを使用し、ヨウ素酸カリウム一次標準溶液で標準化したチオ硫酸ナトリウムを用いて滴定した。測定試料

以外の影響で生成したヨウ素によって反応するチオ硫酸ナトリウムの量を補正するために、ブランク試験も行った。ヨウ素の大気酸化を避けるため、測定はグローブボックス内で行い、ロータリーポンプとアルゴンガスを用いて、酸素濃度が3%以内になるように維持した。

X線回折(XRD)測定を行い、LNFの劣化および相分解の確認と格子定数変化から格子酸素量変化を推定した。

## 【結果・考察】

発電時のLNF空気極における初期雰囲気酸素濃度の影響を検討するため、雰囲気酸素濃度依存性を放電特性、空気極過電圧およびセル界面抵抗測定より評価した。その結果図1と図2より、初期雰囲気酸素濃度が低い場合、高酸素濃度から測定したの測定では、雰囲気酸素濃度を高めてもセル性能の低下が認められた。

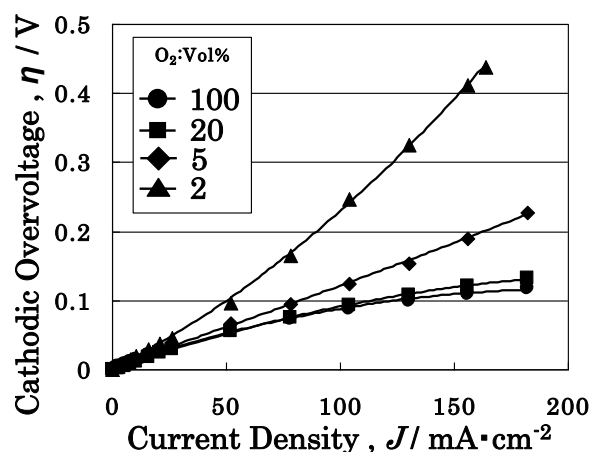


図1 高酸素濃度から測定を行った空気極過電圧の酸素濃度依存性

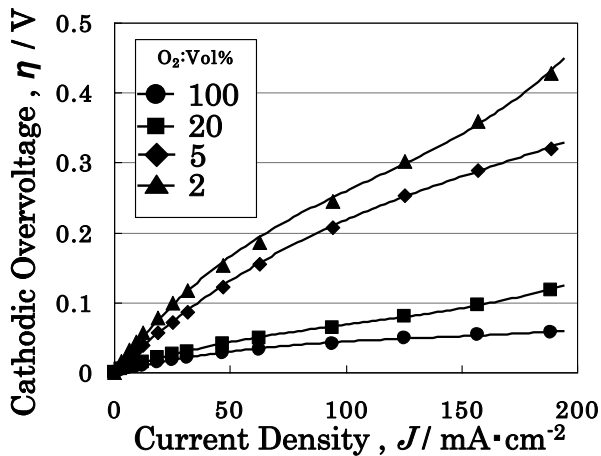


図2 低酸素濃度から測定を行った空気極過電圧の酸素濃度依存性

これらのLNF空気極性能の低下に伴うLNF結晶相分解の有無を確認するため、850°C、不活性ガス(Ar)雰囲気下で加熱処理したLNF粉末のX線回折測定を行った。その結果、図3より96時間加熱では結晶相分離が起ることを確認した。

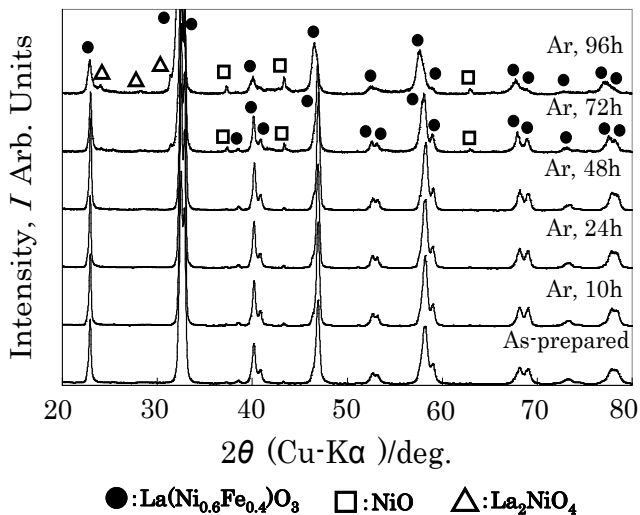


図3 850 °C、低酸素濃度における LNF 粉末の X 線回折パターン

一方、LNF粉末を850°CのAr雰囲気にて24時間保持しても格子酸素量変化にともなう格子定数減少が認められなかった。その結果を表1に示す。このことから、この条件下ではLNF結晶相が安定であることを明らかにした。

表1 各雰囲気酸素濃度で加熱処理(850 °C、24h)したLNF粉末の格子定数

雰囲気酸素濃度 (%)	LNF			
	As-prepared	100	20	Ar
a軸(pm)	550.7	550.5	550.6	550.6
c軸(pm)	1327	1327	1327	1327

ヨウ素滴定による酸素不定比性と格子( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )イオンの定量的な検討を行った。その結果を表2に示す。850°CのAr雰囲気において10~24時間加熱処理をしたLNF粉末では、酸素不定比性およびFeイオンの価数変化がないことを確認した。

表2 850 °C、24時間加熱処理したLNF粉末の酸素不定比とFeの平均原子価数

雰囲気酸素濃度 (Vol%)	LNF		
	100	20	in Ar
平均原子価数	2.7	2.7	2.7
酸素不定比(3-δ)	2.64	2.63	2.63

以上の結果から、LNFは不活性ガス雰囲気中の低酸素濃度において約850°C以上での長時間保持では、結晶相分離が容易で安定な結晶相として存在できないことを示した。これは、雰囲気酸素濃度の低下に伴いLNFの格子酸素が気相中に脱離して酸素欠陥が増加した影響により、格子 $\text{Fe}^{3+}$ イオンの還元にともなうLNF結晶相の不安定化が引き起こされたためと考えられる。一方、850°C、24時間のAr雰囲気下においては、格子定数精密化測定とヨウ素滴定の結果より、格子定数、Feイオンの価数、および酸素不定比に変化が認められないことから、LNF空気極における酸素の表面交換反応速度が低いことを示した。

### 【結論】

LNF空気極を用いる固体酸化燃料電池の通常動作温度である約800°Cでは、空気極と電解質との界面への空気供給が十分であればLNF空気極における発電時の酸素欠損による性能低下への影響はほとんど無視できることが明らかとなった。