

## 論文内容の要旨

氏名 田口博章

近年の地球環境問題に関する関心の高まりを背景に地球温暖化防止に向け、温室効果ガスである二酸化炭素の排出量削減が求められている。固体酸化物形燃料電池(以下 SOFC)は、主にセラミックスから構成されており燃料電池の中で最も発電効率が高く、多様な燃料に対応できるといった特徴を有する。近年 800 °C 程度で動作する合金材料をインタコネクタに用いた SOFC 開発が活発である。しかしながら、合金インタコネクタ使用時にはクロム被毒と呼ばれる空気極の劣化現象や表面への不動態皮膜形成に伴う直流抵抗増が課題となる。作動温度低下により同課題は抑制可能であるが温度低下に伴い、空気極の反応抵抗が増大し発電効率が低下してしまう。これまでの検討で空気極材料として電気伝導性が高くクロム被毒に耐性のある LNF、アルミナ添加スカンジウム安定化ジルコニア (SASZ) 電解質、燃料極の粗密を制御した Ni-SASZ サーメット燃料極を用いた燃料極支持型セルにおいて最大出力密度  $1.6 \text{ Wcm}^{-2}$  を達成し、合金インタコネクタに格納した単セルスタックにおいて、800 °C、改質メタン模擬ガス条件下で発電効率 60%(LHV) を達成し 1 万時間以上の運転(電圧低下率(5 kh-10 kh): 0.5% 1000 h<sup>-1</sup>) を実証している。しかしながら業務用 SOFC システムの実用化には電圧低下率 0.25% 1000 h<sup>-1</sup> 未満(4 万時間動作保証) が求められ、高効率発電の維持と長期安定性の向上が必要である。

本論文は SOFC のシステム長寿命化に向け、作動温度時の空気極反応抵抗増加に伴う発電効率の低下を抑制する高性能な空気極を開発するため、クロム酸化物との両立性が高い LNF の Fe あるいは Ni の一部を Co 置換することによる触媒活性向上を目指した  $\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_3$  (以下 LNCF) および電解質材料との反応抑制および LNF 空気極と混合した反応層に広く用いられているガドリニウム添加酸化セリウムと比較し高い混合伝導性を有するプラセオジウム酸化物( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) の二つの材料に着目・検討を行った。

まず、LNCF 空気極材料の適用性を評価するために、作製条件探索や結晶構造、熱的安定性、電気伝導度および熱膨張係数等の基礎物性について検討を行い、セルおよび積層体であるスタックの各構成材料との反応性および電気化学特性評価により空気極性能を明らかにした。LNCF の組成と燃料電池作動温度に対する LNCF の結晶相安定性を、高温 X 線回折測定により検討した。その結果、常温から 1000 °C において菱面体晶のペロブスカイト構造が維持されること、及び LNCF における Co 置換が結晶格子体積の温度変化に与える影響を明らかにした。また、Co 含有量の増加に伴い熱膨張係数が増加することを示し、本検討によって Ni 含有量が Co あるいは Fe 含有量よりも熱膨張係数抑制に寄与することを示唆した。LNCF の Ni 組成が  $X=0.6$  のとき運転に燃料電池作動温度領域(700~800 °C) における電気伝導度が  $500 \text{ S cm}^{-1}$  以上であることを見出した。この値は外部機関で広く利用される空気極材料であるランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物(LSCF)の電気伝導度を大きく上回る。LNCF は約 1000 °C の条件においてジルコニア電解質と反応し、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  酸化物を生成するが、GDC との混合粉末において約 1100 °C 以下であれば LNCF は何れの組成においても反応生成物を生成しないことを明らかにした。以上の結果から、

発電試験に用いる空気極の作製条件を決定した。本 LNCF と酸化クロムとを混合した粉末を 800 °C にて 1000 h 保持した結果、スピネル構造の反応生成物を形成すること、および LSCF と比較し、その生成物量はごく微量であり、クロム酸化物耐性が高いことが明らかとなった。また電気化学特性として電解質支持型セルに LNCF を用いた際の空気極過電圧測定を行った結果、Co 組成が  $Y = 0.2$  程度であれば LNF と比較し、同等以下の過電圧を示した。合金セルホルダを用いた燃料極支持型セル発電試験においては、1000 時間以上安定動作することを明らかにした。

つぎに  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  を空気極材料として適用するための検討として電解質材料との反応性評価を実施し、空気極材料として電解質支持型セルに用いた際の電気化学特性について検討した。 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  は約 1000 °C においてジルコニア電解質と反応し、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  酸化物を生成することを明らかにした。LNF においては約 1100 °C 以上で  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  中の Pr 原子は LNF 中の La と相互拡散し A サイト過剰の  $(\text{La}(\text{Pr}))_2(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_{4.18}$  が生成され過剰な A サイトから拡散した Pr が  $(\text{La}(\text{Pr}))_4(\text{Ni},\text{Fe})_3\text{O}_{10}$  を形成することが示唆された。

3 種の異なる活性層 ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -LNF, GDC-LNF) を用いた空気極を有する電解質支持型燃料電池セルについて複素インピーダンス測定および空気極過電圧測定を行った結果、LNF-GDC を用いた場合と比較し、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  のみを活性層に用いた場合の空気極海面抵抗の総和が 1/30 程度であること、および電流密度  $254 \text{ mA cm}^{-2}$  時において 700 °C における  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  空気極の過電圧は、800 °C における LNF-GDC 空気極の過電圧よりも低いことを明らかにした。初期通電時から 100 時間以上経過しても電極間電位が安定であり本空気極構成が十分な耐久性を有することを示した。

以上の検討から空気極界面抵抗を減少させ安定的に動作させるのに  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  活性層を空気極に用いることが有効であることを実証した。