

Chromium Poisoning of Cathode Materials in Solid Oxide Fuel Cells

朴, 銀珠

<https://doi.org/10.15017/1441236>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 朴 銀珠

論文題名 : Chromium Poisoning of Cathode Materials in Solid Oxide Fuel Cells
(固体酸化物形燃料電池における空気極材料のクロム被毒に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、高効率でクリーンな発電装置であり、資源の枯渇および地球温暖化問題を解決する革新的エネルギー技術として、様々な用途への実用化・大量普及が期待されている。しかし本格的な実用化・普及には、耐久性等にかかわる種々の技術課題が残されており、これらを解決していくことが重要である。SOFC の耐久性に関する技術課題の 1 つとして、空気極 (カソード) のクロム被毒・劣化現象がある。この現象は、SOFC の作動温度が高温であるため、構成材料に用いられる耐熱金属材料 (ステンレス鋼等) からクロムが微量蒸発して、カソード中に混入し長期的に劣化させるもので、クロム蒸発源を完全に除去することが困難である理由から、家庭用コージェネレーションシステム (エネファーム) が市販されている現在でも、主要な技術課題として広く認識されている。従来研究では、①一般的なカソード材料である $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) では、発電反応に伴うカソード過電圧により電極反応場にクロムが固体として析出しセル性能を低下させることが報告され、②クロムの析出機構には、酸素空孔が関与する電気化学的還元反応と、クロム析出の核となる物質の生成とその上に析出する化学的反応の 2 種類が提案され、③ $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ (LSCF) や $\text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$ (LNF) は、クロム被毒に対して LSM よりも高い耐性を示すこと、なども報告されていた。しかし従来研究では、カソード過電圧の違いやクロム蒸気と反応性の違いなど種々の要因を含めた統一的な議論がなされておらず、クロム析出機構の詳細についても不明な点が多かった。

本研究は、多くのカソード材料について共通の機構や差異を統一的に理解するため、カソード過電圧を基準としてクロム析出分布や析出速度を比較した。また析出したクロムのナノ領域における分布を詳細に観察することによって、クロム析出機構の解明に取り組んだ。その結果、カソード材料とクロム蒸気との反応性により分布に差異が生じるものの、カソード過電圧の上昇によって析出速度が増加する傾向は共通であることを明らかにした。また、カソード過電圧によって電極反応場、特に電解質 (ジルコニア等) 表面に生成する酸素空孔がクロム析出を促進する機構は共通的に予測され、この点においてカソード材料による差がないことを明らかにした。これらの成果により、クロム被毒に高い耐性を持つ SOFC カソードの設計に貢献できる。

本論文は以下の 7 章で構成される。

第 1 章では、SOFC の原理、特長、開発の歴史、最近の開発動向、ますます高まる今後の重要性について述べた。

第 2 章では、SOFC のカソード材料、電極反応の基礎、耐久性に関わる全体的な課題、クロム被毒・劣化現象の位置づけ、クロム被毒に関する従来研究と課題を述べた。特に、高耐久性を示すカソード材料に開発のために、クロム被毒・劣化現象の共通の機構や差異を統一的に理解することが重要であり、本研究の動機となっていることを述べた。

第3章では、本研究における実験方法を述べた。特に、カソード過電圧を基準とした材料評価方法、高分解能走査透過顕微鏡 (STEM) を活用した微細構造・元素分布観察が本研究の特長であることを述べた。

第4章では、従来カソード材料である LSM, LSCF, LNF を比較した。LNF は LSM 同様にカソード過電圧上昇によって、電極反応場である電解質/カソード界面へクロム析出量が増加した。LSCF については、初期の過電圧が 200 mV 以下の条件下では、カソードの表面側に析出した。300 mV 以上になると、LSM, LNF 同様に電解質/カソード界面へクロム析出量が増加した。カソード過電圧がクロム析出を支配し電流密度に対する相関は見られないことを明らかにした。実用面からこれら3種類を比較すると、LSCF が過電圧が最も低く (同一電流密度下) 電極反応場から遠いカソード表面側からクロムが析出するため、実用上最も有利と考えられる。

第5章では、STEM を用いてナノ領域における分布を詳細に観察した。クロムの析出は、カソード材料である LSM, LSCF, LNF の粒の上だけでなく、電解質として用いたジルコニアやセリアの表面にも顕著に観察され、カソードの電極反応場に対応していることが示唆された。カソード過電圧は、電極反応場における酸素活量低下と関連付けられるため、それに伴う酸素空孔の増加と対応すると考えられる。ジルコニアは元々電子伝導性を示さないため、ジルコニア表面に酸素空孔を生成させるためには、電子伝導性体が近傍に存在することが不可欠となるが、この役割をカソード材料から分離しジルコニア表面を薄く覆っているマンガンやニッケルが担うことが示唆された。実際に、ジルコニア表面に析出したクロムの近傍には全てこれらの元素が微量観察された。これらの元素は、セル作製時のカソード焼成工程 (高温) または、カソード過電圧下で表面に広がったと考えられる。また、電子エネルギー損失分光 (EELS) によって、析出クロム近傍におけるナノ領域の酸素濃度低下を確認し、酸素空孔がクロム析出を促進する機構を支持するデータを得た。さらに過電圧によって、析出したクロム上にも酸素空孔が発生し、継続的に析出サイトとなることが示唆された。

第6章では、別のカソード材料として (Pr,Sr)MnO₃ (PrSM) (Nd,Sr)MnO₃ (NdSM), (Ba,Sr)(Co,Fe)O₃ (BSCF) を検討した。PrSM, NdSM については LSM と同様の結果が得られた。すなわち、カソード過電圧上昇によって電解質/カソード界面のクロム析出が促進された。ジルコニア電解質上へのクロム析出も同様の結果であり、カソード材料から分離したネオジウムやマンガンがジルコニア表面に存在し、ジルコニア表面に酸素空孔を生成させ、クロムの析出サイトを提供していることが示唆された。BSCF については、カソード過電圧上昇によりクロム析出量は増加するものの、LSCF の場合と同様にカソード表面側に析出しやすいことも明らかにした。

第7章では本論文を総括した。