

PrBaFe₂O₅の固体燃料電池電極としての可能性評価

平成 27 年度入学 藤代・内藤研究室 近藤茜音

1. Introduction

現在、化石燃料の使用による環境やエネルギー問題への対策に新しいエネルギー変換装置が必要とされている。最近注目されているのが固体酸化物燃料電池(SOFCs)である。図1にSOFCsの構造を示す。SOFCsとは燃料と空気の化学反応によって発電する装置である。従来の火力発電の約20%以上の発電効率を出すことができ、発電時に二酸化炭素や窒素酸化物を排出しないという利点がある。SOFCs電極材料に必要とされる条件は、電子-イオン混合導電性、反応に必要な酸素の吸着能、酸化還元雰囲気下での安定性を有することである。これまで、LnBaMn₂O₅やLnBaCo₂O₅(Ln=La, Pr, Sr)などのMn系やCo系ペロブスカイト材料が多く研究されているが、これらは電気伝導率が高い代わりに反応性が高く電池が劣化しやすい問題がある。一方、Fe系ペロブスカイト材料を使用した電極は電解質と反応性が低く劣化しにくいことが報告された。そこで本研究ではPrBaFe₂O₅を作製し固体燃料電池電極としての可能性を評価することを目的とした。

2. Experimental

今回は作製が容易な固相反応法により試料を作製した。先行研究において試料作製はゾルゲル法を用いた化学的手法が一般的である。原料 Pr₆O₁₁, BaCO₃, Fe₂O₃を化学量論比に基づいて秤量、混合し仮焼き(1173 K, 24 h)した。得られた粉末を空气中と酸素中で様々な温度において(1373 K, 1473 K, 1573 K, 24 h)焼結し、炉冷もしくは液体窒素中に急冷した。構造評価をX線回折法(XRD)、価数評価をX線光電子分光法(XPS)、電気伝導率を直流四端子法、試料の質量変化を熱重量測定(TG)、熱変化を示差熱分析(DTA)により測定した。

3. Results and Discussion

図2(a)にPrBaFe₂O₅のXRDパターンを示す。焼結温度を1373 K 試料にのみ不純物が残留した。従って焼結温度は1473 K、1573 K が適切である。また、図2(b)に1573 K 焼結試料のQuench有無のXRDパターンを示す。Quench有りは空气中、酸素中ともにピークが低角側にシフトしたがXRDパターンの概形に変化は見られなかった。これは高温でPrBaFe₂O₅が酸素を吸収し格子間隔が大きくなつたことでピークシフトが発生したが、構造相転移は起きず酸化還元雰囲気中で安定な構造であると考えられる。

図3にPrBaFe₂O₅の作製条件が(a)空气中(b)酸素中のOイオン、(c)空气中(d)酸素中のFeイオンのXPS測定の結果を示す。図2より(a)と比較して(b)は全体のO²⁻イオンの割合が

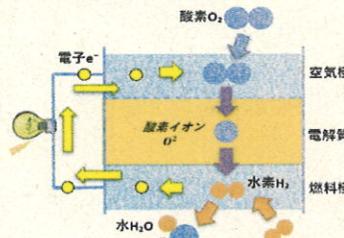


図1. SOFCsの構造

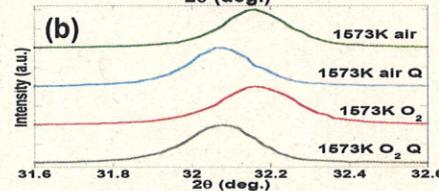
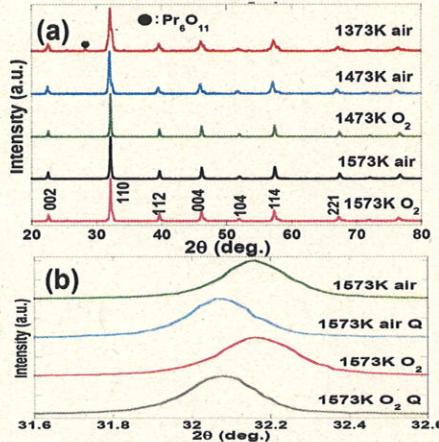
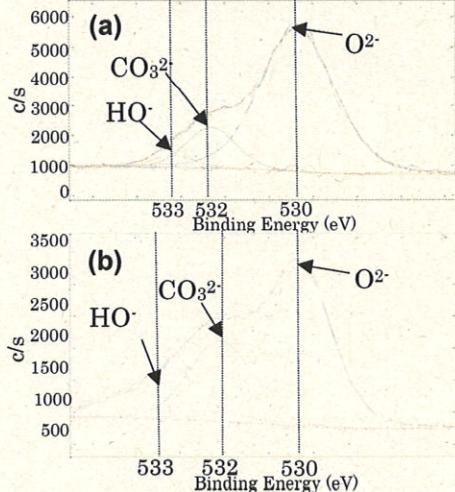


図2. PrBaFe₂O₅のXRDパターン



減少している。これは試料の酸素含有量が減少したことを表している。次に(c)と比較して(d)は全体的な Fe^{3+} の割合が増加した。これは酸素欠損が生成されたことで偏った電気的中性条件を保つために Fe^{4+} が還元したためであると考えられる。

図 4 に $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ の試料の(a)TG と(b)DTA の温度依存性を示す。600 K 付近まで重量が減少し、その後増加し再度減少した。重量の減少は温度上昇に伴い試料の酸素が熱誘起され放出されることを示している。重量の増加は周囲の雰囲気から酸素を吸収しており、 $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ が酸素の吸着能を有することを示した。また、(b)DTA は 500~600 K 付近でわずかに発熱を示した。これは酸素を吸収したことにより一時的に酸化したことを表すと考えられ、TG の結果と矛盾しない。

図 5 に $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ の電気伝導率の温度依存性を示す。電気伝導率について 700 K 付近までは半導体的な振る舞いにより温度上昇に依存してキャリアが増加され電気伝導率が増加した。その後、700 K 以上で電気伝導率は減少した。これは図 2 と図 3 の結果から格子酸素欠損の生成及び Fe イオンの還元によると考えられる。酸素欠損はキャリア濃度を減少させ、電子伝導性を減少させるが、反対にイオン導電は比例して増加する。電気伝導では電子伝導の占める割合が非常に大きいので、結果として減少傾向になったと考えられる。試料の電気伝導率の最大値は 1573 K の空気中で 35.9 S cm^{-1} (767 K)、酸素中で 39.2 S cm^{-1} (672 K) を示した。特に、1573 K では先行研究の $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ の 36 S cm^{-1} (770 K) と同程度の値であった。従って作製に最適な焼結温度は 1573 K だと考えられる。これらは先行研究^[1]の $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ の 1065 S cm^{-1} (1173 K) や、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の 234 S cm^{-1} (1273 K) などと比較すると低い値であるが、低~中温域で電子~イオン混合導電性を持つ可能性があるため SOFCs の作動温度を他電極材料より抑えられると考えられる。

4. Conclusion

本研究は $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ を作製し固体燃料電池電極としての可能性を評価することを目的とした。以上の結果より $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ は酸素欠損を生成したため、電子伝導性と酸素イオン導電性を持ち、固体燃料電池電極材料として可能性があると考えられる。特に、1573 K で作製した場合に電気伝導が最大を示したため、今回の作製条件内では最適であり、固体酸化物燃料電池電極としての可能性は見出せた。

参考文献

- [1] S.L.Pang et al., J. Power sources, 240 (2013)

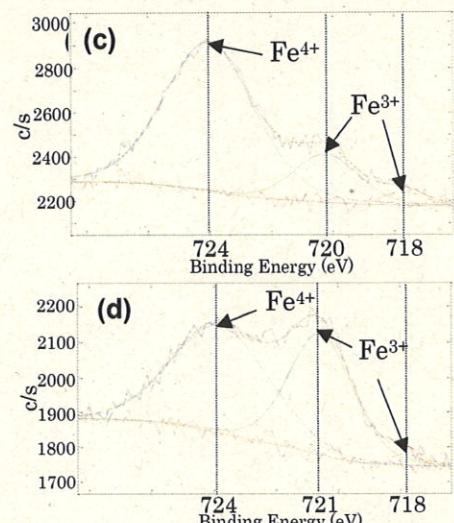


図 3. $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ の O イオンの(a)空気中(b)酸素中、Fe イオンの(c)空気中(d)酸素中作製試料の結合エネルギー

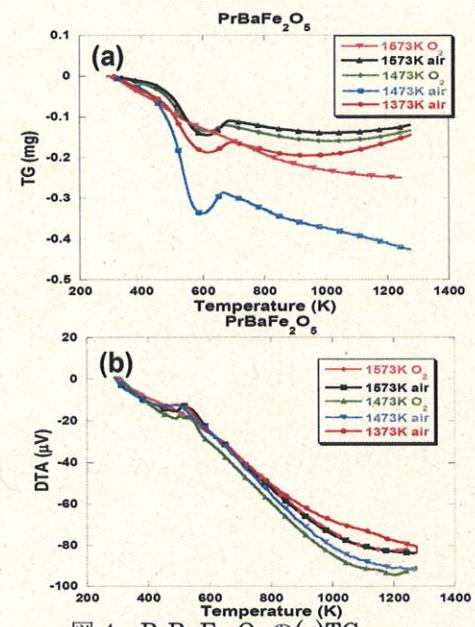


図 4. $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ の(a)TG
(b)DTA の温度依存性

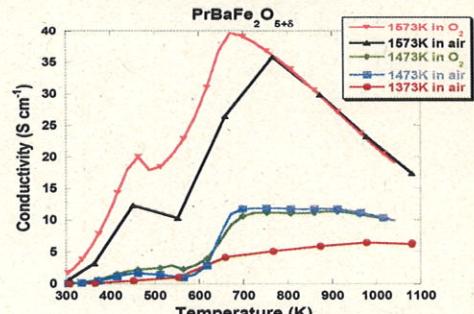


図 5. $\text{PrBaFe}_2\text{O}_5$ の電気伝導率の温度依存性